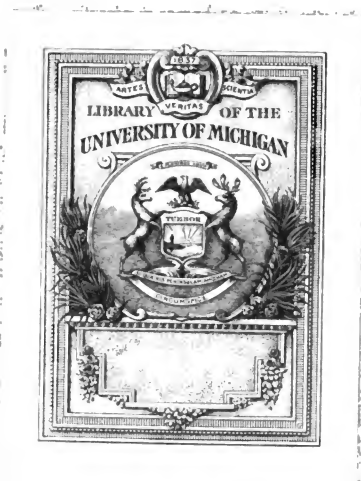
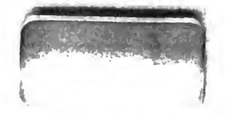
Handbuch der anorganischen Chemie: Bd. 1.Abt. Die Elemente ...


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR



Handbuch

der

Anorganischen Chemie

in vier Bänden.

Unter Mitwirkung von

Priv.-Doz. Dr. E. Abel, Wien; Prof. Dr. F. B. Ahrens, Breslau; Prof. Dr. E. Baur, Braunschweig; Priv.-Doz. Dr. J. v. Braun, Göttingen; Prof. Dr. B. Brauner, Prag; Dr. O. Brill, London; Dr. J. F. Brislee, Liverpool; Dr. A. Chilesotti, Turin; Prof. Dr. E. Cohen, Utrecht; Dr. H. M. Dawson, Leeds; Prof. Dr. F. G. Donnan, Liverpool; Priv.-Doz. Dr. K. Drucker, Leipzig; Priv.-Doz. Dr. H. Großmann, Berlin; Prof. Dr. W. Herz, Breslau; Priv.-Doz. Dr. W. Hinrichsen, Berlin; General-Kontrolleur d. Reichsmünze Dr. C. Hoitsema, Utrecht; Dr. E. Jacoby, Berlin; Priv.-Doz. Dr. J. Koppel, Berlin; Prof. Dr. A. Kötz, Göttingen; Prof. Dr. H. Ley, Leipzig; Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden; Prof. Dr. W. Marckwald, Berlin; Priv.-Doz. Dr. Julius Meyer, Breslau; Prof. Dr. R. J. Meyer, Berlin; Prof. Dr. A. Miolati, Turin; Prof. Dr. Erich Müller, Stuttgart; Lektor Dr. W. Palmaer, Stockholm; Dr. H. Pick, Breslau; Priv.-Doz. Dr. P. Rohland, Stuttgart; Prof. Dr. A. Rosenheim, Berlin; Dr. G. Rudorf, London; Dr. F. Ruß, Wien; Priv.-Doz. Dr. A. Sachs, Breslau; Priv.-Doz. Dr. O. Sackur, Breslau; Prof. Dr. R. Schenck, Aachen; Prof. F. Wald, Prag; Prof. Dr. P. Walden, Riga; Prof. Dr. J. Walker, Edinburgh; Priv.-Doz. Dr. F. Weigert, Berlin; Dr. H. Wohlwill, Hamburg

herausgegeben von

Dr. R. Abegg und **Dr. Fr. Auerbach**

a. o. Professor an der Universität Breslau — ständ. Mitarbeiter am Kaiserlichen Gesundheitsamte.

Zweiter Band
Erste Abteilung

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1908.

Die

Elemente der ersten Gruppe

des periodischen Systems

Aus Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie

Zweiter Band

Erste Abteilung

Mit 34 Figuren

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1908.

Vorwort zu Band II, 1.

Auch dieser Band hat fast ein Jahr gebraucht, um seinem zeitlichen Vorgänger III, 3 zu folgen. Bei seinem Umfang und der Größe der von Autoren und Redaktion zu leistenden Arbeit wird man dies entschuldigen, zumal hier die Fülle des physiko-chemischen Materials besonders groß war und sich auch während des Druckes in unerwarteter Weise häufte.

Um die Weiterarbeit zu beschleunigen, ist Herr Dr. Fr. Auerbach in die Redaktion eingetreten und hat den größten Teil der Arbeit schon an diesem Bande geleistet.

Gemäß der Wichtigkeit und der Sonderstellung der kolloiden Stoffe erschien es zweckmäßig, deren Behandlung in gesonderten Abschnitten hinter den einzelnen Elementen zusammenzustellen, was auch in der Folge geschehen soll.

Die elektrochemischen Potentiale sind in diesem Bande bereits durchweg mit der neuen Vorzeichengebung aufgeführt, wonach der Ladungssinn der Elektrode gegenüber der Vergleichselektrode das Zeichen bestimmt (vgl. Vorwort III, 3).

Am Schluß jeder Literaturzusammenstellung findet man angegeben, bis zu welchem Zeitpunkt die neueste Literatur zusammenhängend berücksichtigt wurde.

In den Nachträgen S. 851 ff. sind darüber hinaus nur die wichtigsten der neuesten Arbeiten noch verwertet worden.

Breslau, im August 1908.

R. Abegg.

Inhalt.

Seite

Die

Elemente der ersten Gruppe

des periodischen Systems



Übersicht über die Elemente der 1. Gruppe.

H, Li, Na, K, Rb, Cs; Cu, Ag, Au.

Die 1. Gruppe vereinigt entsprechend der Eigenart des periodischen Systems wegen ihrer extremen Stellung zwei Untergruppen von sehr verschiedenartigem polarem Charakter, nämlich die unedlen Alkalimetalle als die stärkst elektroaffinen Elemente einerseits und die edlen Schwermetalle, unter denen das Gold das Extrem geringster +-Elektroaffinität darstellt oder ihm mindestens sehr nahe steht.

Die Abstufungen der Polarität sind in den beiden Untergruppen entgegengesetzt gerichtet, in der Leichtmetallgruppe ist das schwerste Cs, in der Schwermetallgruppe das leichteste Cu das positivste. Die Einordnung des Wasserstoffs in die Leichtmetalle steht mit dieser Abstufung der Polarität in bestem Einklang, obwohl sein Atomgewicht allein keine Auskunft gibt, solange außer dem Helium keine weiteren Vertreter einer im periodischen System über Li, Be, B, ... stehenden Horizontalreihe bekannt sind. Die früher erörterte Möglichkeit, daß H wegen seiner Einwertigkeit der negativ einwertigen Halogengruppe zuzuordnen sei, ist bei Berücksichtigung des in allen Gruppen deutlich hervortretenden Abstufungsgesetzes der Polarität mit Sicherheit auszuschließen, denn dann sollte H noch stärker negativ-polar sein, als das stärkst negative aller bekannten Elemente, das Fluor. Der Zuordnung zu der stark positiven Alkaligruppe widerspricht auch nicht der sehr große Elektroaffinitätssprung von H zu Li, denn sehr große solche Sprünge sind in allen Gruppen für die Anfangsglieder (die Li- und Na-Horizontalreihe) charakteristisch, wie die Paare Li:Na—Be:Mg—B:Al—C:Si—N:P—O:S—F:Cl im Vergleich zu den ihnen folgenden Sprüngen beweisen. Noch wesentlich größer muß daher, ganz im Einklang mit den Tatsachen, der Schritt von H zu Li sein.

Ebenso wie Wasserstoff demnach eine Sonderstellung einnimmt, hebt sich auch das zweite Glied, Li, noch durch zahlreiche Eigenschaften von den schwereren Alkalimetallen ab und nähert sich deutlich den Metallen der zweiten Gruppe, besonders dem Mg und Ca.

Über die Einreihung des NH_4 in die Alkalimetalle sei auf Bd. III, 3 (5. Gruppe), S. 241—42 hingewiesen.

Die Präzisierung des elektrochemischen Charakters durch elektrolytische Potentiale ist bei den Alkalielementen nicht möglich, da ihre Lösungstension die des Wasserstoffs zu sehr übertrifft, um reversible Elektroden in wäßrigen Lösungen liefern zu können. Die Ionenbildungstendenz läßt sich daher nur annähernd aus den Bildungswärmen veranschlagen, woraus man die Reihe

Cs	Rb	K	Na	Li	gegen H
— ?	— ?	—3,2	—2,8	—2,7 (?)	∓0 Volt

gewinnt. In der Schwermetall-Untergruppe sind die Normalpotentiale gegen $H_2|H^{\cdot} = 0$

Cu(Cu·)	Ag(Ag·)	Au(Au·)*)
+0,45	+0,78	+1,5*) Volt,

so daß die erste Gruppe im ganzen fast die Extreme der elektrochemischen Skala umfaßt.

Die positive Valenz ist in der Hauptgruppe von H bis Cs entsprechend der Gruppennummer = 1, in der Nebengruppe treten aber auch höhere +-Valenzen, bei Cu 2-, bei Au 3-Wertigkeit auf, selbst in Verbindungen zweifellos heteropolaren Charakters, in denen über die negativ-polare Rolle der anderen Komponente kein Zweifel möglich ist. Die Abeggsche Regel über die Zahlengesetzmäßigkeit der polaren Maximalvalenz im periodischen System erleidet daher bei Cu und Au — übrigens die einzigen sicheren — Ausnahmen.

Die negative Valenz tritt bei der stark positiv elektroaffinen Hauptgruppe ganz in den Hintergrund. Wenn kleine Schmelzwärme, die in analogen Reihen dem Schmelzpunkt meist parallel läuft, auf einfachen Molekularzustand gedeutet werden darf, insofern kleine Arbeit gegen intermolekulare Kräfte zu leisten ist, so sprechen die Schmelzpunkte

Cs	Rb	K	Na	Li	Cu	Ag	Au
26,5°	38,5°	62,5°	97°	186°	1084°	962°	1064°

jedenfalls dafür, daß die Alkalimolekeln einatomig oder doch einfacher als die Schwermetallmolekeln konstituiert sind, also geringere Affinität zwischen den Atomen ersterer als letzterer besteht. Demnach müßte die negative Valenz, die auch in einer Elementarmolekel in Kombination mit einem positiven Atom den Zusammenhalt vermittelt, bei den schweren Elementen viel stärker entwickelt sein.

Wasserstoff, der in den Hydriden seine negative Valenz deutlich dokumentiert, bildet auch zweiatomige Molekeln.

Die ausgeprägte Komplexbildungstendenz der Schwermetalle dieser Gruppe, die den Alkalien mit Ausnahme von Li ganz abgeht, zeugt für ihre stärkere negative Valenz, da der Komplexzusammenhalt nach Abegg eine Betätigung der negativen Valenzen des Zentralatoms voraussetzt.

Dieselbe Stufenfolge der Elektroaffinität, oder der Affinität schlechthin, nämlich:

Cs, Rb, K, Na, Li, H, Cu, Ag, Au

spiegelt sich auch in allerlei Dissoziationsgleichgewichten wieder.

Die Oxyde fangen erst von H aus an, merklich Sauerstoff abzuspalten; die Dissoziationstemperatur, die bei H_2O noch sehr hoch liegt, wird schrittweise niedriger bei CuO, Ag_2O, Au_2O.

Daher sind auch im Verhalten gegenüber Sauerstoff oder Luft die Extreme an „unedlem" und „edlem" metallischen Charakter in dieser Gruppe vertreten.

Die Wasserdissoziation der Hydroxyde steigt von sehr geringen Werten, die erst bei Na und Li ins Bereich der Meßbarkeit gelangen, so weit an, daß $Cu(OH)_2$ schon recht labil ist, während die Oxyde von Ag und Au sich gar nicht mehr hydratisieren.

Entsprechendes gilt für die Carbonate in bezug auf CO_2-Abspaltung.

*) Nur unsicher.

Die Löslichkeit analoger Verbindungen zeigt ebenfalls typische Reihen, die zu denselben qualitativen Schlüssen über die Elektroaffinität leiten:

Mit schwachen Anionen, wie O'' resp. OH', S'', CO_3'', PO_4''', geben die Schwermetalle unserer Gruppe schwerlösliche Kombinationen, von der Alkaliuntergruppe ist nur Li schwach genug, um dies durch die Schwerlöslichkeit von Carbonat und Phosphat in Erscheinung treten zu lassen.

Mittelstarke Anionen, wie die Halogene, geben nur mit den Schwermetallen schwerlösliche Verbindungen, wie CuCl, AgCl usw., sofern die Elemente sich nicht (wie Cu^{II} oder Au^{III}) durch Komplexbildung der Kationenbildung entziehen.

Die ganz starken Anionen schließlich liefern gemäß Abegg und Bodländer inverse Löslichkeitsreihen, d. h. zunehmende Schwerlöslichkeit mit den stärksten Kationen, wofür die folgende Zusammenstellung der Chlorate, Perchlorate, Nitrate, Alaune, Chloroplatinate bezeichnend ist (g-Äquiv./lit.):

	ClO_3' (ca. 20⁰)	ClO_4' (ca. 20⁰)	NO_3' (20⁰)	$PtCl_6''$ (15⁰)	$Al(SO_4)_2'$ (ca. 18⁰)
Cs˙	—	—	1,1	0,002	0,01
Rb˙	0,3	0,06	3,1	0,006	0,04
K˙	0,57	0,14	2,8	0,045	0,3

Die Salze der Metalle dieser Gruppe gehören in wäßriger Lösung fast sämtlich zu den starken Elektrolyten. Das gilt auch für die Hydroxyde der einwertigen Kationen, mit Ausnahme des Aurohydroxyds; nur dieses und die Hydroxyde der mehrwertigen Cupri- und Auriionen sind so schwache Basen, daß ihre Salzlösungen durch hydrolytische Spaltung sauer reagieren.

R. Abegg.

Einleitung zu den Atomgewichtsbestimmungen.

Im Jahre 1874 ist dem Verfasser dieser Artikel das große Werk von Stas (1860—65) in die Hände gekommen. Der mächtige Eindruck dieses klassischen Werkes, in welchem die Reindarstellung des Materials, die Wägung und alle Manipulationen und, wie es damals schien, auch die Bestimmung der relativen chemischen Massen zu einer früher ungeahnten Genauigkeit gebracht wurden, läßt sich unter allen chemischen Publikationen nur mit dem Eindruck vergleichen, den die berühmte Abhandlung von Mendelejew, aus der hervorging, was die Atomgewichte bedeuten, auf ihn hervorgebracht hat. Seit dieser Zeit wurden vom Verfasser die meisten von den ihm überhaupt zugänglichen älteren und neueren Arbeiten über Atomgewichtsbestimmungen studiert, so daß dieses Thema, an dessen Lösung er sich auch praktisch beteiligte, sozusagen in sein Blut überging.

Es wäre ihm aber niemals möglich gewesen, dieses ungeheure Thema zu bewältigen und für dieses Handbuch zu bearbeiten, wenn nicht das vorbildliche Werk von Clarke: „A Recalculation of the Atomic Weights" (Washington 1883 und 1897) vor ihm liegen würde, welches eine vollständige Übersicht über alles gibt, was auf diesem Gebiete bis zum Jahre 1897 geleistet wurde.*) Wenn man aber unsere Artikel mit den betreffenden Stellen des Clarkeschen Werkes vergleicht, so kann uns niemand den Vorwurf machen, daß wir das darin Enthaltene ohne weiteres abgeschrieben hätten. Man vergleiche nur die Artikel: Atomgewicht des Stickstoffs, des Wasserstoffs, der seltenen Elemente usw. im „Clarke" mit denen im „Abegg".

Übrigens sind die grundlegenden, modernen Untersuchungen über die Atomgewichte der fundamentalen Elemente erst nach der Publikation des Clarkeschen Werkes, sämtlich im 20. Jahrhundert, erschienen.

Der von uns eingenommene Standpunkt unterscheidet sich von demjenigen von Clarke in den folgenden Punkten:

Erstens betrachten wir die bei den Atomgewichtsbestimmungen sich ergebenden Data nicht als reine Zahlen, sondern als Resultate von chemischen Versuchen, die von verschiedenen, mehr oder weniger geschickten Menschen aus verschiedenen, meist komplizierten chemischen Manipulationen abgeleitet wurden. Daß wir richtig verfuhren, auf solche Data die Prinzipien der Wahrscheinlichkeitsrechnung nicht anzuwenden**), weil sie mathematisch heterogen sind, zeigt sich schon jetzt. Es hat sich in den letzten Jahren ergeben, daß Stas, indem er mit zu großen Mengen von Sub-

*) Auch aus den a. a. O. zitierten Kollektivwerken von Strecker (1859), Becker (1880), Sebelien (1884), Lothar Meyer und Seubert (1883) und Ostwald (1885) sowie den „Reports" von Clarke wurde mit Vorteil geschöpft.

**) Siehe Bd. II, 1, S. 25: „Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte usw." (I.)

stanzen arbeitete, bedeutende Fehler beging, daß er aber, da er sehr gewissenhaft arbeitete, sehr genau untereinander übereinstimmende Resultate erhielt, so daß die von ihm ermittelten Verhältnisse mit sehr geringen wahrscheinlichen Fehlern behaftet sind. So bestimmte er z. B. das folgende Verhältnis mit dem danebenstehenden äußerst kleinen wahrscheinlichen Fehler: Ag: KCl = 100 : 69,1230 ± 0,0002; für dasselbe fanden Richards und Staehler in ihrer, mit der größten modernen Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführten, 1907 publizierten Untersuchung, wobei sowohl das Silber, als auch das Chlorkalium unvergleichlich reiner und die Methoden tadelloser waren als bei Stas, den Wert: Ag:KCl = 100:69,1073 ± 0,0004. Der wahrscheinliche Fehler ist zwar sehr klein, aber doch doppelt so groß, wie bei Stas. Die wahrscheinlichen Fehler kommen aber bei der Berechnung des Mittelwertes nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung im Quadrat zur Geltung, denn die beiden obigen Werte erhalten ein, diesem Quadrat umgekehrt proportionales „Gewicht". Der wahrscheinliche Mittelwert ist:

$$M = \frac{\frac{69{,}1230}{0{,}0002^2} + \frac{69{,}1073}{0{,}0004^2}}{\frac{1}{0{,}0002^2} + \frac{1}{0{,}0004^2}} = 69{,}1199 \pm 0{,}00018.$$

Das Resultat sind die folgenden Verhältnisse, mit den danebenstehenden, auf Ag = 107,930 und Cl = 35,473 bezogenen Atomgewichten des Kaliums:

			Differenz
Richards und Staehler allein:	69,1073	K = 39,1145	0,0136 = 4,0
Wahrscheinlicher Mittelwert:	69,1199	K = 39,1281	
Stas allein:	69,1230	K = 39,1315	0,0034 = 1,0

Die unrichtige Bestimmung von Stas erhält im Endwerte, im Vergleich mit der richtigen Bestimmung von Richards und Staehler, ein so großes „Gewicht", daß sie diesem Mittelwert **4** mal näher liegt als der richtige moderne Wert. Bei der Berechnung des Mittelwertes mittels der Methode der kleinsten Quadrate wird demnach das richtige, moderne Resultat von Richards und Staehler gegenüber dem unrichtigen Resultate von Stas nie in dem Maße zur Geltung kommen, wie es nach unserem chemischen Gefühl verdient, und dasselbe wiederholt sich bei der Ableitung der Atomgewichte der übrigen „fundamentalen" Elemente. Der dem wahren Werte viel näher liegende Wert von Marignac (1843) Ag : KCl = 100 : 69,098 ± 0,0017 (K = 39,105) kommt, infolge seines großen wahrscheinlichen Fehlers im wahrscheinlichen Mittelwert fast gar nicht zur Geltung.

Wenn wir die ehrwürdigen antiken, zwar klassischen, leider aber unrichtigen Data von Stas erst dann dem wohlverdienten Ruhestande übergeben würden, bis es einem Chemiker, z. B. durch mehrere hundertmaliges Wiederholen der Bestimmung des obigen modernen Verhältnisses gelingt, den wahrscheinlichen Fehler desselben so herabzudrücken, daß nur die moderne Bestimmung im Endwerte herauskommt*), so würde jeder weitere Fortschritt auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen unmöglich werden!

*) Wenn wir annehmen, daß Richards und Staehler die von ihnen ausgeführten sieben Versuche mit den gleichen geringen Abweichungen, wie bisher, wiederholen würden, so würde sich bei der folgenden Anzahl von Versuchen der wahrscheinliche Fehler wie folgt ändern: 14 Versuche, ± 0,00027; 28 Versuche, ± 0,00020; 56 Versuche, ± 0,00014, 112 Versuche, ± 0,00010; 224 Versuche, ± 0,00007;

Ein stärker in die Augen springender Beweis der Untauglichkeit der Methode der kleinsten Quadrate zur Berechnung des Mittelwertes der Atomgewichte aus verschiedenen Bestimmungen kann überhaupt nicht mehr erbracht werden.

Aus diesem Grunde haben wir, im Gegensatz zu Clarke, für jede individuelle Bestimmungsreihe den aus derselben sich ergebenden Atomgewichtswert für sich berechnet. Wenn überhaupt vertrauenerweckende Bestimmungen vorlagen, so konnten wir, indem wir nach unserem chemischen Gefühl und auf Grund unserer Erfahrung alle Bestimmungen einer Kritik unterwarfen, dem richtigen Endwerte recht nahe kommen, wenn aber, wie z. B. beim Cadmium, sämtlich unrichtige Werte vorlagen (das war vor der Publikation der Arbeit von Baxter und Hines der Fall), so konnten wir wenigstens die anscheinend modern richtigen, aber in Wirklichkeit zu niedrigen Werte ausschließen.

Unsere Berechnungen unterscheiden sich ferner von denen von Clarke dadurch, daß wir nicht, wie er, von der Wasserstoffeinheit und den auf dieselbe bezogenen Atomgewichten der fundamentalen Elemente, sondern von der allgemein angenommenen Sauerstoffbasis O = 16 ausgehen. Daß die so abgeleiteten Werte auch mathematisch genauer sind, als die auf H = 1 bezogenen, haben wir im Kapitel „Fundamentale Atomgewichte" nachgewiesen.

Seitdem wir diese Reihe von Artikeln zu bearbeiten begannen, ist ein ungeheurer Fortschritt auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen gerade der wichtigsten, der fundamentalen Elemente zu verzeichnen, den wir vollständig Th. W. Richards und seinen Mitarbeitern verdanken. Damit beginnt eine wichtige neue Periode in der Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen. Das hatte aber auch zur Folge, daß wir unseren Berechnungen nicht immer dieselben Werte der fundamentalen Atomgewichte zugrunde legen konnten, sondern stets der Wahrheit näher kommende Werte anwenden mußten.

Als wir im Jahre 1903 die Berechnungen der Atomgewichte der Elemente der II. Gruppe für den Bd. II, 1 auszuführen begannen, schienen die von Stas ermittelten Atomgewichte, bis auf dasjenige des Jods, für lange Zeiten festzustehen. Wir nahmen Ag = 107,930, Cl = 35,455, Br = 79,955 usw. an.

Gegen Ende 1904 traf von Amerika die Nachricht ein, daß für das Atomgewicht des Chlors von Richards und Wells der Wert Cl = 35,467 gefunden wurde. Diesen neuen Wert konnten wir beim Barium und Cadmium noch zum Teil berücksichtigen.

Anfang 1905, als wir die Atomgewichte der Elemente der III. Gruppe für Bd. III, 1 berechneten, erhielten wir von Professor Richards die Privatnachricht, daß er mit Wells Grund habe, statt der bisherigen Zahl Ag = 107,93 eine kleinere Zahl, vorläufig Ag = 107,92, anzunehmen. Wir berechneten die Atomgewichte mit dieser Zahl und mit Na = 23,006 und Br = 79,955, welcher Wert aber zu hoch ist, und mit der aus der Arbeit

---

448 Versuche, + 0,00005. Nach 448 Versuchen würde die obige Spannung der Atomgewichtswerte von 0,0170 durch den Mittelwert zu 160 + 10 verteilt werden, d. h. der wahrscheinliche Mittelwert K = 39,1155 würde sich von dem Werte K = 39,1145 von Richards und Staehler noch um — 0,001 unterscheiden, eine Größe, um welche sich die Resultate ihrer vier Bestimmungsreihen voneinander unterscheiden.

von Richards und Wells sich ergebenden, auf Ag = 107,92 bezogenen Zahl Cl = 35,470.*)

Bei der im Jahre 1905 ausgeführten und Anfang 1906 vollendeten Berechnung der Atomgewichte der Elemente der V. Gruppe für Bd. III, 3 bestand gar kein Zweifel darüber, daß der alte Silberwert von Stas, Ag = 107,930, durch einen viel geringeren ersetzt werden muß. Wir konnten damals nur sagen, daß das Atomgewicht des Silbers zwischen Ag = 107,88 bis 107,90 liegt. Erst im Januar 1907 teilte uns Herr Richards die Resultate seiner mit Forbes ausgeführten Synthese des Silbernitrats mit (siehe Bd. III, 1, S. 21), wir konnten aber die aus dem modernen Atomgewicht des Stickstoffs in Verbindung mit dieser Synthese sich ergebende Zahl, rund Ag = 107,88, nur noch beim Atomgewicht des Stickstoffs berücksichtigen. Für die übrigen Elemente führten wir die Berechnungen der Atomgewichte einerseits mit der Reihe Ag = 107,92; K = 39,110; Na = 23,006; Cl = 35,470 und Br = 79,946, andererseits aber zum Teil auch mit der parallelen Reihe: Ag = 107,899; Na = 23,002; K = 39,103; Cl = 35,463; Br = 79,930 und J = 126,948 aus, doch hielten wir auch die letzte Reihe von Zahlen für zu hoch.**)

In dem vorliegenden, die Elemente der I. Gruppe behandelnden Bande wurden die Atomgewichte der „fundamentalen" Elemente neu berechnet und es wurden zwei Reihen derselben abgeleitet:

a) Die „antiken", auf die unrichtige sekundäre Silberbasis Ag = 107,93 bezogenen Werte der fundamentalen Atomgewichte, die aber nicht den veralteten Werten der internationalen Atomgewichtskommission, welche dieselbe leider auch für das Jahr 1908 empfiehlt, entsprechen, sondern die, wenigstens relativ richtigen Werte: Ag = 107,930; K = 39,114; Na = 23,008; Cl = 35,473, Br = 79,953 und J = 126,985.

Dies mußten wir tun, ja wir mußten die Gründe für die Annahme der entsprechenden unrichtigen Werte der internationalen Atomgewichtstafel anführen, um diese und die übrigen Zahlen dieser Tafel verständlich zu machen, solange sich das engere Komitee der internationalen Atomgewichtskommission für die von Richards und seinen Mitarbeitern auf diesem Gebiete gemachten riesigen Fortschritte nicht erwärmt. Wenn wir auch die von Stas bestimmten Atomgewichte ausdrücklich als „antik" und nicht als „veraltet" bezeichnen, so geschieht dies aus Pietät zum Lebenswerke des großen belgischen Forschers.

b) Die „modernen" fundamentalen Atomgewichtswerte, welche durch Vermittlung der sekundären Basis N = 14,010 und der sekundären Silberbasis Ag = 107,883 mit Rücksicht auf die Sauerstoffbasis O = 16 viel richtiger ausgedrückt sind, als die sub a) angeführten Werte. Diese Zahlen wurden aus den neuesten, exakten Untersuchungen von Richards und seinen Mitarbeitern in einem besonderen Kapitel abgeleitet. Es sind die Werte: Ag = 107,883; K = 39,097; Na = 22,998; Cl = 35,458; Br = 79,918 und J = 126,930 und hierzu gehören auch die weiteren fundamentalen Atomgewichte N = 14,010 und S = 32,072 (Richards und Grinnell Jones, 1897).

Auf Grund dieser „modernen" fundamentalen Atomgewichte haben wir die Atomgewichte der übrigen Elemente der ersten Gruppe berechnet und betrachten die entsprechenden Werte, die allerdings mit dem weiteren Fort-

*) Vergl. Bd. III, 1, S. 4: „Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte II".
**) Vergl. Bd. III, 3, S. 4: „Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte III".

schritte der Stöchiometrie eine noch größere Genauigkeit erfahren können, als die Atomgewichte der Zukunft, so daß wir ihnen als Werten der ersten Reihe vor den ebenfalls angeführten, der antiken zweiten Reihe entsprechenden Werten den Vorzug geben.

Die modernen Atomgewichtswerte in diesem Werke sind sämtlich auf die relativ richtig ermittelten Werte der fundamentalen Atomgewichte bezogen und deshalb lassen sie sich, falls sich der Wert der sekundären Silberbasis (Ag = 107,883) etwas ändern sollte (z. B. auf Ag = 107,880), durch einfache Multiplikation (hier mit dem Faktor 107,880/107,883) umrechnen. Bei den alten, auf mehrere unrichtige fundamentale Atomgewichte (z. B. des Ba auf Ag und Cl) bezogenen Werten, ist diese einfache Umrechnung unausführbar.

Die direkt auf O = 16 oder durch SO_4 oder NO_3 auf O = 16 bezogenen Atomgewichte bleiben in beiden Reihen gleich, sie entsprechen aber eigentlich nur der modernen Reihe, da die antike Reihe in ihrer Beziehung zum Sauerstoff nicht genau ausgedrückt ist.

Endlich haben wir bei unseren Neuberechnungen alle Zahlenwerte von Clarke kontrolliert und zahlreiche Fehler in seinen Angaben entdeckt und hervorgehoben, was wir ohne jede Spur eines Vorwurfes konstatieren. So z. B. sind einige seiner Werte, gerade der fundamentalen Atomgewichte, unrichtig abgeleitet (siehe daselbst). Da er ferner nicht auf die Originalabhandlungen von Marignac, sondern auf ihre Reproduktion im „Berzelius" zurückging, so fehlen oft die auf das Vakuum reduzierten Werte. Diese Operation bezeichnete Berzelius, wie bekannt, mit: „Mücken abseihen und Kamele verschlucken!"

Ich danke den Professoren Richards und Baxter, sowie anderen amerikanischen Kollegen für die freundliche Übersendung der Separatabdrücke ihrer schönen, grundlegenden, im Original schwer zugänglichen Arbeiten, die mein Werk ungemein erleichtert haben, sowie vielen anderen japanischen und europäischen Kollegen für den gleichen Dienst und bitte hiermit, die auf diesem Gebiet arbeitenden Chemiker, mir die Separatabdrücke ihrer in irgendeiner Sprache publizierten Arbeiten über Atomgewichtsbestimmungen zu übersenden, die ich dankend quittieren werde.

Januar 1908.

Brauner.

Wasserstoff, H.

Atomgewicht des Wasserstoffs, H = 1,00762.

a) Wahl des Atomgewichts.

Dalton hat bei der Begründung unserer modernen Atomtheorie den Wasserstoff, dessen Atom unter denjenigen aller Elemente das leichteste ist, als Einheit und als Maß der Atomgewichte aller übrigen Elemente vorgeschlagen. Berzelius und Wollaston, als diejenigen Chemiker, die im Gegensatz zu den nur approximativen ersten Versuchen Daltons, die Größe der Atomgewichte zu bestimmen, zu diesem Zwecke genaue chemische Methoden eingeführt haben, überzeugten sich bald, daß die Atomgewichte der übrigen Elemente mit demjenigen des Wasserstoffs direkt nicht verglichen, d. i. mit der Wasserstoffeinheit nicht direkt, sondern nur auf Umwegen gemessen werden können. Dagegen lassen sich die Atomgewichte fast aller Elemente entweder direkt, oder durch Vermittlung der Atomgewichte weniger fundamentaler Elemente mit dem Sauerstoff vergleichen oder mit seinem Atomgewicht messen und so wurde von ihnen das Atomgewicht des Sauerstoffs als Basis zur Bestimmung der Atomgewichte aller Elemente vorgeschlagen. Wollaston schlug als Basis der Äquivalente O = 10 vor, Berzelius aber, der das Atomgewicht des Wasserstoffs durch die sich bei der Basis O = 10 ergebende Bruchzahl H = 0,625 (0,6636 im Jahre 1813 und 0,622 im Jahre 1820) nicht ausdrücken wollte, schlug vor, die Atomgewichte der Elemente auf die unveränderliche und von den Resultaten jeglicher chemischer und physikalischer Versuche unabhängige Sauerstoffbasis O = 100 zu beziehen. Historisch interessant ist ferner, daß Meinecke (1817), Bischof (1819) und Thomson die Äquivalente der Elemente mit Rücksicht auf die Basis O = 1 ausdrückten, während Despretz (1826), Kühn (1837) und Cauchy (1838) die Wollastonsche Basis O = 10 annahmen.

Die Gmelinsche Schule, die bekanntlich seit 1826 die genaue Bestimmung der Atomgewichte für unmöglich erklärte und sich deshalb der empirisch ermittelten Äquivalente bediente, nahm als Grundmaß der Äquivalente die Wasserstoffeinheit H = 1 an, und da sie von der Daltonschen Formel des Wassers HO ausging — während Berzelius annahm, daß die Zusammensetzung des aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas sich bildenden Wassers durch die Formel H_2O ausgedrückt werden muß — setzte Gmelin das Äquivalent des Sauerstoffs, O = 8. Nach Berzelius war das Atomgewicht des Sauerstoffs, O = 100, sechzehnmal so groß, als das Atomgewicht des Wasserstoffs, H = 6,24 (seit 1821), aber zum großen Schaden seiner in vielen Punkten richtigen und mit unserer modernen atomistischen

Schreibweise zusammenfallenden Notation, zu der wir erst, allerdings in verbesserten Einzelheiten, auf Cannizzaros Vorschlag zurückkehrten, machte Berzelius der Gmelinschen Schule die Konzession, daß er für eine Anzahl von Elementen Doppelatome einführte, welche er mit horizontal durchstrichenen Buchstaben der Zeichen der Elemente schrieb und „Äquivalente" nannte (siehe weiteres darüber in dem besonderen Kapitel „Die Atomgewichte des Berzelius").

So kam es, daß das Verhältnis der Äquivalente sowohl im Gmelinschen, wie auch im Berzeliusschen Sinne, entweder durch $H:O = 12,48:100$ oder durch die runden Zahlen $H:O = 1:8$ ausgedrückt wurde.

Aus seinen im Jahre 1842 ausgeführten Versuchen über die Synthese des Wassers (siehe unten bei 6.) schloß Dumas, daß das Verhältnis der Äquivalente des Wasserstoffs und Sauerstoffs genau durch $H:O = 12,5:100 = 1:8,00$ ausgedrückt wird. Dieses Verhältnis wurde auch von Erdmann und Marchand (siehe 7.) bestätigt. Seit dieser Zeit blieb es gleichgültig, ob man die Äquivalente der Elemente mit Rücksicht auf die Wasserstoffeinheit, $H = 1$, oder auf die Sauerstoffbasis, $O = 8$, ausdrückte, denn die Äquivalentzahlen der Elemente blieben dieselben, und auch die die Atomgewichte ausdrückenden Zahlen blieben dieselben, als man auf Cannizzaros Vorschlag 1858—1860 das Atomgewicht des Sauerstoffs durch $O = 16$ ausdrückte und eine Anzahl anderer Atomgewichte doppelt so groß als ihre Äquivalente annahm.

Stas war der erste Chemiker, der aus seinen im Jahre 1860 publizierten Untersuchungen über das Verhältnis des Silbers zum Silbernitrat in Verbindung mit den Versuchen über das Verhältnis des Silbers zum Chlorammonium den Schluß zog, „daß das Atomgewicht des Wasserstoffs um $^{5}/_{1000}$ oder $^{1}/_{200}$ seines Wertes fehlerhaft ist". Wird das „Atomgewicht" des Sauerstoffs zu $O = 8$ angenommen, so ergibt sich das Atomgewicht des Wasserstoffs zu $H = 1,005$. In seiner zweiten großen Arbeit aus dem Jahre 1865 kam Stas zu dem von dem wahren Werte ($H = 1,0076$) viel weiter entfernten Atomgewicht: $H = 1,0025$, „wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffs hypothetisch gleich 16 setzt". Hier wird also von Stas die unveränderliche Sauerstoffbasis $O = 16$ in deutlicher Weise vorgeschlagen und in der Tat drückte Stas in allen seinen Arbeiten die Atomgewichte der von ihm untersuchten Elemente mit Rücksicht auf ihre Beziehung zur Sauerstoffbasis $O = 16$ aus. Bis auf eine einzige Ausnahme, die sich aber für die Praxis der Chemiker, die danach streben mußten, daß zur Berechnung ihrer Analysen und für andere theoretische und praktische Zwecke in allen Kulturländern immer dieselben Atomgewichte verwendet werden, als verhängnisvoll erwies. Stas sagt, daß er aus allen, über die Zusammensetzung des Wassers, über das spezifische Gewicht des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, über das Verhältnis des Chlorammoniums und des Silbers ausgeführten Arbeiten zu glauben geneigt sei, daß, wenn der Wasserstoff $= 1$ ist, das Atomgewicht des Sauerstoffs die Zahl $O = 15,96$ nicht übersteigen kann. Er reduziert die vorher auf $O = 16$ bezogenen Werte der fundamentalen Atomgewichte im Verhältnis zu der Differenz von 15,96 zu 16,00, d. i. um $^{1}/_{400}$ ihres Wertes und auf dieser Stelle seiner Werke findet sich zum ersten und letzten Male die einzige auf $H = 1$ und $O = 15,96$ bezogene Tafel der Atomgewichte der Elemente: Ag, N, Br, Cl, J, Li, K und Na.

Diese auf $O = 15,96$ bezogenen Zahlen gelangten bald in weit ver-

breitete chemische Lehrbücher, wie z. B. diejenigen von Roscoe und Schorlemmer und sie wurden auch von einem Teile der Chemiker benutzt, während ein anderer Teil der Chemiker sich der auf O = 16 bezogenen Atomgewichte bediente. In seiner berühmten „Recalculation" (1882) gab Clarke den auf H = 1 und O = 15,96 bezogenen Zahlen den Vorzug, drückte dieselben aber auch zum Teil mit Rücksicht auf die Sauerstoffbasis aus, während Lothar Meyer und Seubert in ihrem Werke über die Atomgewichte der Elemente (1883) sich ausschließlich der, wie wir jetzt wissen, unrichtigen Wasserstoffeinheit und des O = 15,96 bedienten, die Basis O = 16 aber durch die praktisch völlig unbrauchbare Sauerstoffeinheit O = 1 zu ersetzen trachteten.

Die Einigkeit in der Benutzung der Atomgewichte ging für lange Jahre verloren und die Verwendung von zwei verschiedenen Reihen von Atomgewichtszahlen führte zu verhängnisvollen Konfusionen.

Schon aus den 1882 publizierten neuen Untersuchungen von Stas über das Verhältnis des Silbers zum Chlor- und Bromammonium ging deutlich hervor, daß das Verhältnis H : O = 1 : 15,96 = 1,0025 : 16 nicht richtig sein kann und daß das auf O = 16 bezogene Atomgewicht des Wasserstoffs sich der Zahl H = 1,01 viel mehr nähert, als der Zahl H = 1,00 (näheres darüber siehe unten bei 11.).

Im Jahre 1883 wiederholte Marignac[1]) den Vorschlag von Stas, alle Atomgewichte auf die unveränderliche Basis O = 16 zu beziehen, aber da zu dieser Zeit die auf der Höhe ihrer Blüte befindliche organische Chemie fast vollständig das Interesse der Chemiker absorbierte, bildete diese Frage keine Tagesfrage der Chemie und so blieb dieser wichtige Vorschlag Marignacs von den Chemikern unberücksichtigt. Daß dies auch später der Fall war, dazu hat unserer Ansicht nach besonders Ostwald in seinem 1885 erschienenen „Lehrbuch der allgemeinen Chemie" in nicht unwesentlicher Weise beigetragen, denn er sagte in dem der Stöchiometrie, speziell in dem dem Atomgewicht des Sauerstoffs gewidmeten Kapitel (Bd. I, S. 44), in welchem er die aus den Versuchen von Stas (1882) sich ergebende Tatsache, daß, bei O = 16, dem Wasserstoff ein höheres Atomgewicht als H = 1 zukommen muß, bespricht und die völlige Genauigkeit derselben bezweifelt, daß er genauere Versuche darüber für notwendig halte. „Doch sei es mir gestattet, bei aller Hochachtung, die Stas als erster Autorität auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen gebührt, den aus der zweiten Versuchsreihe von Erdmann und Marchand folgenden Wert O = 16,00" [bei H = 1,00 d. i. der Daltonschen Einheit (S. 19)] „für den wahrscheinlichsten zu halten, den ich allen folgenden Berechnungen in diesem Buche zugrunde legen werde." So hatte eine hervorragende Autorität das Interesse der Chemiker von der Diskussion der wichtigen Frage, betreffend das genaue Verhältnis der Atomgewichte des H : O, sowie der Frage, welches von diesen Atomgewichten als Maß der übrigen Atomgewichte dienen soll, für mehrere Jahre abgelenkt.

Aber viel günstiger gestalteten sich die Verhältnisse drei Jahre später, denn der Boden war für die Diskussion, betreffend die Einheit der Atomgewichte, vorbereitet. Im Jahre 1888 erschien eine Reihe von wichtigen Untersuchungen von Cooke und Richards, Crafts, Keiser, Rayleigh, aus denen unzweifelhaft hervorging, daß das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs kleiner ist als 1 : 15,96 und daß das letztere

eventuell nur O = 15,87 betragen kann. Trotzdem wurde aber das unrichtige Verhältnis H : O = 1 : 15,96 von Lothar Meyer und Seubert als das einzig richtige vorgezogen, und es wurde von ihnen nochmals in nachdrücklichster Weise vorgeschlagen, die Atomgewichte der Elemente auf die, ebenfalls unrichtige, Wasserstoffeinheit zu beziehen.

In demselben Jahre veröffentlichte Brauner[2]) eine Abhandlung „The Standard of Atomic Weights", in welcher er den Vorschlag Marignacs aus dem Jahre 1883, die Atomgewichte der Elemente auf die unveränderliche Basis O = 16 zu beziehen, wiederholte nnd durch neue Argumente stützte. Dieselben lassen sich kurz so zusammenfassen, daß die Atomgewichte der Elemente in der Praxis direkt oder indirekt mit Rücksicht auf das Atomgewicht des Sauerstoffs bestimmt, d. i. mit demselben gemessen werden, sehr selten und nur mit unsicheren Resultaten direkt oder indirekt mit dem Atomgewicht des Wasserstoffs [siehe die Artikel über die Atomgewichte des Zinks (unter 10., Bd. II, 2, S. 429) und des Aluminiums (unter 7., Bd. III, 1, S. 57)] verglichen werden können. Auf diese Weise wird eine Atomgewichtsreihe erhalten, welche von dem Einflusse der Fehler bei der Bestimmung des am schwierigsten zu ermittelnden Verhältnisses der Atomgewichte von H : O für immer freibleibt. Fast gleichzeitig wurde derselbe Vorschlag auch von Ostwald[3]) und von Venable[4]) gemacht. Ein besonderes Verdienst von Ostwald beruht ferner darin, daß er es durchsetzte, daß alle Konstanten der physikalischen Chemie mit Rücksicht auf die auf die Basis O = 16 sich beziehenden Atomgewichte ausgedrückt werden.

Der weitere Verlauf dieses denkwürdigen Streites, ob die Atomgewichte auf die Wasserstoffeinheit oder die Sauerstoffbasis bezogen werden sollen, an dem viele hervorragende Chemiker — pro und contra — sich beteiligten, wird beim Atomgewicht des Sauerstoffs besprochen werden. Der im Jahre 1889 gemachte Vorschlag von Brauner[5]), „die Entscheidung dieser Frage dem allgemeinen Stimmrecht der Chemiker zu überlassen", wurde wörtlich erfüllt, denn es wurde die internationale Atomgewichtskommission konstituiert, welche sich im Jahre 1905 endgültig für die auf die Sauerstoffbasis O = 16 bezogenen Atomgewichte entschied. Die von ihrem engeren Komitee alljährlich herausgegebene Atomgewichtstafel wird gegenwärtig von allen Chemikern der Erde benutzt.

Das Atomgewicht des Wasserstoffs, welches von der Atomgewichtskommission früher zu H = 1,01 „aufgerundet", später zu H = 1,008 „abgerundet" wurde, welches wir aber mit H = 1,00762 ausdrücken, da seine Unsicherheit einige Einheiten der letzten, fünften Dezimalstelle beträgt, ist im Einklange:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn diese Zahl stellt die kleinste Menge Wasserstoff vor, welche sich im Normaldoppelvolumen des Gases oder des Dampfes seiner unzähligen flüchtigen Verbindungen befindet. Der Wasserstoff ist ferner ein Typus derjenigen elementaren Gase, die im freien Zustande aus einer zweiatomigen Molekel bestehen. Auch das physikalische Verhalten der Wasserstoffverbindungen in Lösungen, bei welchem Wasserstoffionen und wasserstoffhaltige Ionen eine große Rolle spielen, steht im Einklange mit der van't Hoffschen Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf Lösungen.

2. Die spezifische Wärme des festen Wasserstoffs ist nicht bekannt, der

gasförmige Wasserstoff befolgt aber die Dulong-Petitsche Regel selbstverständlich nicht.

3. Was die Lehre vom Isomorphismus anbelangt, so ist mit Rücksicht auf die besondere Stellung des Wasserstoffs im periodischen System (siehe 4.) nicht zu erwarten, daß er mit den übrigen Elementen der ersten Gruppe einfach isomorph sein wird. „Die Vertretung des Wasserstoffs durch einwertige Metalle bringt eine um so geringere Änderung der Kristallform hervor, je größer die Molekel der betreffenden Säure ist" (Groth).

4. Das Atomgewicht des Wasserstoffs befindet sich im Einklange mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Wasserstoffs und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 1,0076 eines in der I. Gruppe, 1. Reihe (I—1) stehenden Elements. Dabei ist jedoch nicht zu vergessen, daß der Wasserstoff noch um eine Reihe höher steht, als die sogenannten „typischen" Elemente und er steht in dieser Reihe bis jetzt allein. Daraus ergibt sich seine ganz besondere Stellung unter den Elementen, er ist das „typischeste" oder er besitzt die größte Individualität unter allen Elementen. Der Ansicht von Ramsay, daß der Wasserstoff das erste Glied der (siebenten) Gruppe der Halogene bildet, können wir aus chemischen und physikalisch-chemischen Gründen unmöglich beistimmen.[5a])

b) Bestimmung des Atomgewichts.

In dem vorliegenden Kapitel werden wir, um die von jedem Experimentator erhaltenen Resultate recht anschaulich und übersichtlich zu machen, nicht nur, wie es in den anderen Teilen dieses Werkes bei den übrigen Atomgewichten der Fall ist, die auf O = 16 bezogenen Atomgewichtswerte des Wasserstoffs anführen, sondern wir werden daneben auch angeben, welche Verhältniszahl sich für den Sauerstoff ergibt, wenn man vom Wasserstoff als Einheit ausgeht und zwar ausschließlich aus dem Grunde, weil die betreffenden Sauerstoffwerte ein nicht geringes historisches Interesse besitzen. So sind die drei großen Werke der Weltliteratur, welche die Resultate der Neuberechnungen der Atomgewichte enthalten; Lothar Meyer und Seubert (1883), Clarke (1882 und 1897) und die betreffende Abteilung des Handbuches von Ostwald (1885) sämtlich auf die Wasserstoffeinheit begründet, aber das Werk von Clarke enthält daneben auch die auf die Sauerstoffbasis bezogenen Zahlen und im Ostwaldschen Werke geschah dies nur infolge des Zufalls, daß er bei H = 1 den O = 16 annahm. Aber sowohl in Clarkes „Recalculation" als auch im „Ostwald" fungiert die dem gegenwärtigen Kapitel analoge Abteilung als „Bestimmung des Atomgewichts des Sauerstoffs".

Da der Wasserstoff ein Gas ist, so erscheint es zweckmäßig, die Methoden der Atomgewichtsbestimmung des Wasserstoffs in zwei Abteilungen zu behandeln.

In der ersten Abteilung werden die nach gravimetrischen Methoden erhaltenen Resultate angeführt, die meistens darin bestehen, daß aus direkt oder indirekt gewogenen Mengen Wasserstoff oder Sauerstoff oder beider auf dem Wege der Synthese Wasser erhalten wird (dynamische Methoden nach Gray).

In der zweiten Abteilung werden Resultate angeführt, welche nach physikalisch-chemischen oder gasvolumetrischen Methoden mit Wasserstoffgas und mit Sauerstoffgas erhalten wurden (statische Methoden nach Gray).

Erste Abteilung. Gravimetrische Methoden, Synthesen des Wassers.

Der Vollständigkeit halber und ihrer historischen Bedeutung wegen führen wir hier die ersten zwei wissenschaftlichen, quantitativen Arbeiten über die Zusammensetzung des Wassers an, doch sei hier bemerkt, daß die unter 1., 2., 3. und 4. angeführten Untersuchungen und Resultate eigentlich erst in die zweite Abteilung gehören.

1. Monge, Lavoisier, Meusnier[6]), 1788. Laut Befundes dieser Autoren verbinden sich 12 Vol. Sauerstoff mit 22,924 Vol. Wasserstoff oder 86,87 Prozentteile O mit 13,13 Prozentteilen H. Demnach verbindet sich 1 Gewichtsteil H mit 6,61 Gewichtsteilen O und das Verhältnis der Atomgewichte ist, wie allerdings erst später erkannt wurde, H:O = 1:13,22.

2. Fourcroy, Vauquelin und Séguin.[7]) Im Jahre 1791 erschienen die Resultate der Untersuchung von Fourcroy, Vauquelin und Séguin. Wasserstoff- und Sauerstoffgas wurden aus zwei eingeteilten Gasometern auf eine elektrische Funkenstrecke geleitet und das nach 185stündiger Verbrennung gebildete Wasser gewogen. Auf 14^0 und 28 Zoll Quecksilberdruck reduziert, wurden 12570,942 Kubikzoll Sauerstoff und 26017,968 Kubikzoll Wasserstoff verbrannt. Durch direkte Wägung wurde das Gewicht eines Kubikzolls Sauerstoff zu 0,4925 Gran, das des Wasserstoffs zu 0,040452 Gran gefunden (das Verhältnis beträgt 1:12,175) und daraus das Gewicht des verbrannten Sauerstoffs und Wasserstoffs berechnet. Das Gewicht des gebildeten Wassers betrug 7249 Gran, das Gesamtgewicht der Gase nur um 0,277 Gran mehr. Daraus folgt, daß sich 14,34 Prozentteile H mit 85,66 Prozentteilen O verbinden, oder 1 Teil H mit 6,17 Teilen O und das daraus erst später abzuleitende Verhältnis der Atomgewichte ist H:O = 1:12,34.

3. Dalton nahm 1803 das Atomgewicht des Wasserstoffs bekanntlich als Einheit zur Messung der Atomgewichte der übrigen Elemente an. Im Jahre 1803 drückte er das Verhältnis des Atomgewichts des Wasserstoffs zu demjenigen des Sauerstoffs durch H:O = 1:5,5 aus, welche Zahl sich von der Wahrheit weiter entfernt als die Resultate der Versuche von Monge, Lavoisier, Meusnier (O = 6,61) und von Fourcroy, Vauquelin, Séguin (O = 6,17). Im Jahre 1808 nahm Dalton H:O = 1:7 an. Diese letztere Zahl war darauf begründet, daß sich nach Gay-Lussac und Humboldt 2 Vol. H mit 1 Vol. O zu Wasser verbinden und daß nach den Versuchen von Cavendish und Lavoisier der Sauerstoff vierzehnmal so schwer ist als der Wasserstoff.

4. Wollaston[8]), 1814. Gay-Lussac und Humboldt haben 1805 gezeigt, daß sich zwei Volume Wasserstoff mit einem Volum Sauerstoff zu Wasser verbinden. Biot und Arago ermittelten das spezifische Gewicht dieser Gase. Aus diesen Daten berechnete Wollaston das Atomgewicht des Wasserstoffs zu H = 6,64 (O = 100). Daraus ergibt sich das Verhältnis:

$$H:O = \mathbf{1{,}06} : 16 = 1 : 15{,}09.$$

5. Berzelius und Dulong[9]), 1819. Diese Forscher bedienten sich zur Bestimmung des Atomgewichtes des Wasserstoffs zum erstenmal der klassischen Methode, welche darin besteht, daß man eine gewogene Menge Kupferoxyd im Wasserstoffstrome in der Glühhitze reduziert und das erhaltene Wasser sammelt und wägt. Der Gewichtsverlust des Kupferoxyds gibt das Gewicht des Sauerstoffs an, und aus dem Unterschied zwischen diesem und dem Gewicht des Wassers ergibt sich das Gewicht des Wasserstoffs. Es

wurden drei Versuche ausgeführt, aus denen sich die rohen Verhältnisse H : O = 1 : 16,124; 15,863 und 16,106 ergaben, im Mittel 16,031. Berzelius leitete aus diesen Versuchen das Atomgewicht des Wasserstoffs zu H = 6,2379 (O = 100) ab und benutzte den Wert H = 6,24 bis zu seinem Tode. Diese Zahl stimmte auch mit dem aus der von Dulong und Berzelius bestimmten Dichte der beiden Gase dH : dO = 0,0688 : 1,1026 abgeleiteten Atomgewicht H = 6,2398 überein. Daraus ergibt sich das Verhältnis:

H : O = **0,9984** : 16 = 1 : 16,031.

Da diese Resultate beim Wägen in der Luft erhalten wurden, brachte Clark[10]) eine Vakuumkorrektion an und berechnete das Atomgewicht H = 6,2915. Daraus folgt das Verhältnis:

H : O = **1,0067** : 16 = 1 : 15,894,

welches der wahren, modernen Zahl merkwürdig nahe kommt.

6. Dumas[11]), 1842. Diese, gemeinschaftlich mit Stas ausgeführte klassische Untersuchung über das Atomgewicht des Wasserstoffs galt durch lange Jahre für unübertroffen, und das eine der erhaltenen Resultate beherrschte alle übrigen Atomgewichte durch ein halbes Jahrhundert. Das Prinzip der Methode ist dasselbe wie das von Berzelius und Dulong (siehe 5.) angewandte: Verbrennung des Wasserstoffs durch ein bekanntes Gewicht des Sauerstoffs des Kupferoxyds. Die Ausführung der Methode ist für die damalige Zeit als mustergültig anzusehen und der Einfluß der Mitwirkung von Stas zeigt sich ganz klar. Das aus verdünnter Schwefelsäure durch Zink entwickelte Wasserstoffgas wurde durch eine Lösung von Bleinitrat von Schwefelwasserstoff, durch eine solche von Silbersulfat von Arsenwasserstoff und von flüchtigen Säuren durch Kalihydrat befreit. Dann wurde das Gas in zehn Versuchen durch Schwefelsäure und in neun Versuchen durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Reduktion des sorgfältig getrockneten Kupferoxyds wurde, nachdem die Luft aus dem Apparate durch Wasserstoff verdrängt wurde, durch zehn- bis zwölfstündiges Erhitzen zur dunkeln Rotglut im Wasserstoffstrome bewerkstelligt und das reduzierte Kupfer wurde im Wasserstoffstrome erkalten gelassen. Die das Kupferoxyd und das Kupfer enthaltende Glaskugel wurde nach dem Evakuieren gewogen.

Es wurden 19 Versuche ausgeführt, wobei der dem Kupferoxyd entlehnte Sauerstoff 13,179—62,090 g wog und das Gewicht des erhaltenen Wassers 14,827—69,899 g betrug.

Die erhaltenen Resultate wurden von verschiedenen Chemikern in verschiedener Weise interpretiert, um den Einfluß von Druckfehlern in den Originalangaben zu eliminieren. Da die Arbeit von Dumas heute nur ein historisches Interesse besitzt, so halten wir uns streng an seine Originalangaben.

a) Dumas gibt in einer Kolumne die unkorrigierten Resultate. Wenn O = 10,000, so wird das Äquivalent des Wasserstoffs H = 1253,3 (Min. = 1248,1; Max. = 1258,1). Daraus folgt das Verhältnis:

H : O = **1 0026** : 16 = 1 : 15,958.

b) Dumas bestimmte in einer nicht näher angegebenen Weise die Menge der in der angewandten verdünnten Schwefelsäure befindlichen Luft, deren Sauerstoff auch eine geringe Menge Wasser bilden müßte und zog die Menge dieses Wassers von der Gesamtmenge des erhaltenen Wassers ab, ohne aber diese Menge näher anzugeben. Diese Korrektion ist bedenk-

lich und mit Recht bemerkt Sebelien[12]), daß möglicherweise dieser Luftsauerstoff bei der Berührung mit Zink und Schwefelsäure durch den naszierenden Wasserstoff gebunden wurde und als Wasser im Entwicklungsgefäß zurückblieb. Nach Anbringung dieser Korrektion erhielt Dumas als Äquivalent des Wasserstoffs (für O = 10,000) den Mittelwert H = 1251,5 (das Minimum 1247,2 entspricht dem Verhältnis H : O = 1 : 16,054, das Maximum 1256,2 entspricht dem Verhältnis H : O = 1 : 15,921). Aus dem Mittelwert H = 1251,5 folgt das Verhältnis:

H : O = **1,00012** : 16 = 1 : 15,988.

Dumas leitet aus seinen Versuchen als Äquivalent des Wasserstoffs die Zahl 1250,0 (O = 10,000) ab, d. h. das Äquivalent des Sauerstoffs ist nicht 7,994mal so schwer als dasjenige des Wasserstoffs, sondern es ist, in Übereinstimmung mit der von Dumas verteidigten Proutschen Hypothese, wegen der großen Übereinstimmung, die zwischen den Zahlen 7,994 und 8,000 besteht (Differenz = 0,006), genau achtmal so groß als das als Einheit angenommene Äquivalent des Wasserstoffs. In der modernen Atomgewichtssprache ausgedrückt, folgt aus dem von Dumas selbst interpretierten Resultat seiner Versuche das Verhältnis:

H : O = **1** : 16.

Die Arbeit von Dumas ist des öfteren einer kritischen Analyse der von ihm begangenen Fehler unterworfen worden.

Berzelius[13]) legt besonderes Gewicht auf die Fehlerquelle, daß beim Verdrängen des Wasserstoffs durch Luft nach Beendigung des Versuchs das gesammelte flüssige Wasser Luft absorbieren und deshalb schwerer werden mußte und dies müßte eine Vergrößerung des Atomgewichts des Wasserstoffs und Verringerung des auf die Wasserstoffeinheit bezogenen Atomgewichts des Sauerstoffs zur Folge haben.

Melsens[14]) weist darauf hin, daß das aus dem Kupferoxyd durch Wasserstoff reduzierte Kupfer einen Teil des Wasserstoffs absorbiert (modern gesagt „okkludiert"). Die Sauerstoffmenge würde hierdurch zu niedrig gefunden werden, also das Atomgewicht des H zu groß, des O zu klein. Dieser Kritik trat Dumas entgegen und zeigte, daß er einer solchen, nur zum Teil berechtigten Korrektion entsprach, wenn er die von ihm gefundene Zahl H = 1251,5 zu 1250 abrundete.

Auf eine andere Fehlerquelle weist unserer Ansicht nach der von Richards und Roggers[15]) gefundene Umstand, daß das Kupferoxyd immer okkludierte Gase enthält. Bei der Reduktion im Wasserstoff verliert es dieselben als „Sauerstoff", aber sie gelangen nur zum Teil in das gewogene Wasser. Infolge davon mußte Dumas das Atomgewicht des Wasserstoffs zu niedrig und das (auf H = 1 bezogene) Atomgewicht des Sauerstoffs zu hoch finden. Dies scheint die Hauptursache davon zu sein, daß Dumas das Verhältnis H : O = 15,96—15,99 statt des modernen Wertes 15,88 fand. Obwohl ferner das Kupferoxyd und Kupfer von Dumas im luftleeren Raume gewogen wurde, so erscheint es doch wahrscheinlich, daß die vollständige Anbringung der Vakuumkorrektion auch in dem zuletzt angedeuteten Sinne gewirkt haben würde.

7. Erdmann und Marchand[16]), 1842. Die Verfasser bedienten sich zur Bestimmung des Atomgewichts des Wasserstoffs, einer im Prinzip mit der von Berzelius und Dulong (siehe 5.) und besonders mit der von Dumas (siehe 6.) auch in den Einzelheiten identischen Methode. Ihr aus

verdünnter Schwefelsäure durch Einwirken auf Zink dargestellter Wasserstoff war frei von Arsen- und Schwefelwasserstoff. Das Kupferoxyd wurde teils aus Kupferdrehspänen, teils durch Glühen von Kupfernitrat dargestellt.

a) In der ersten Versuchsreihe, in welcher die Verbrennungsröhre sowohl vor (mit CuO), als nach dem Versuche (mit Cu), im luftgefüllten Zustande gewogen wurde, wofür aber eine Vakuumkorrektion angebracht wurde, wurden vier Versuche ausgeführt, wobei aus 31,461—84,924 g Sauerstoff des Kupferoxyds 35,401—95,612 g Wasser erhalten wurde. Aus den vier zu H = 6,2825; 6,2925; 6,2590 und 6,2630 erhaltenen Atomgewichtszahlen des Wasserstoffs folgt das Mittel 6,2742. Daraus ergibt sich das Verhältnis:

$$H : O = \mathbf{1,0039} : 16 = 1 : 15,938.$$

b) In der zweiten Versuchsreihe versuchten Erdmann und Marchand, die Menge der atmosphärischen Luft, welche sich, wie ihre Beobachtungen ergaben, sowohl auf der Oberfläche des Kupferoxyds, als auf der des metallischen Kupfers „verdichtete", in besonderen Versuchen zu bestimmen. Da aber, wohl infolge des Umstandes, daß die beiden grundverschiedenen Kupferoxydpräparate ganz verschiedene Mengen von Gasen okkludierten, diese Versuche sehr abweichende Resultate ergaben, so wurde in den weiteren vier Versuchen sowohl die Röhre mit Kupferoxyd vor dem Versuche, als auch mit Kupfer nach dem Versuche im luftleeren Zustande gewogen. Es wurden aus 37,034—49,460 g Sauerstoff des Kupferoxyds 41,664—55,636 g Wasser erhalten und das Atomgewicht des Wasserstoffs wurde zu H = 6,2510, 6,2435, 6,2455 und 6,2435, im Mittel H = 6,2459 gefunden. Daraus folgt das Verhältnis:

$$H : O = \mathbf{0,9993} : 16 = 1 : 16,015.$$

Erdmann und Marchand betrachteten indes das Resultat ihrer Versuche als eine vollständige Bestätigung der Angabe von Dumas und glaubten zu finden, daß das Verhältnis genau

$$H : O = 6,250 : 100 = \mathbf{1} : 16$$

beträgt. Die möglichen Fehlerquellen sind dieselben wie bei Dumas.

8. Stas[17]), 1860. Wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel hervorgehoben wurde, schloß Stas aus den Resultaten seiner ersten großen Arbeit über die Atomgewichte und speziell aus den Versuchen über das Verhältnis des Silbers zum Silbernitrat und zum Chlorammonium, daß wenn das „Atomgewicht" des Sauerstoffs zu O = 8 angenommen wird, dasjenige des Wasserstoffs nicht kleiner sein kann als H = 1,005. Daraus folgt das Verhältnis:

$$H : O = \mathbf{1,005} : 16 = 1 : 15,924.$$

Dieses Verhältnis liegt der Wahrheit näher als das folgende.

9. Stas[18]), 1865. In der Übersicht zu seiner zweiten großen Untersuchung über die Atomgewichte sagt Stas: „Das Verhältnis zwischen dem Wasserstoff und dem Sauerstoff ist nicht mit Sicherheit bekannt. Aus allen, über die Zusammensetzung des Wassers, über das spezifische Gewicht des Wasserstoffs und des Sauerstoffs und über das Verhältnis des Chlorammoniums und des Silbers ausgeführten Arbeiten, bin ich zu glauben geneigt, daß, wenn der Wasserstoff gleich 1 ist, das Atomgewicht des Sauerstoffs die Zahl O = 15,96 nicht übersteigen kann." Daraus ergibt sich das Verhältnis:

$$H : O = \mathbf{1,0025} : 16 = 1 : 15,96.$$

10. Julius Thomsen[19]), 1870. In dieser Arbeit, welche leider keine Einzelheiten der ausgeführten Versuche enthält, findet Thomsen durch Ver-

brennen von Wasserstoff über erhitztem Kupferoxyd und durch seine direkte Vereinigung mit Sauerstoff, daß ein Normalliter Wasserstoff (aber in Kopenhagen, nicht unter 45° Breite) 0,8041 g Wasser bildet. Mit dem alten, von Regnault herrührenden Gewichtswert von einem Liter Wasserstoff, für die Breite von Kopenhagen umgerechnet, von 0,08954 g berechnet er das Verhältnis:

$$H:O = 1:15,9605.$$

Clarke[20]) hat diesen unrichtigen Wert mit dem weiter unten angegebenen modernen Wert für das Normalgewicht eines Liters Wasserstoff umgerechnet und so erhält man das Verhältnis:

$$H:O = \mathbf{1,0057}:16 = 1:15,91.$$

11. Stas[21]), 1882, ermittelte durch neue Versuche, denen eine neue gravimetrisch-volumetrische Methode zugrunde lag, das Verhältnis zwischen dem Silber und dem Chlorammonium, sowie dem Bromammonium und findet das „Molekulargewicht" des Ammoniums zu $NH_4 = 18,078$ ($O = 16$). Dieser Wert wurde von van der Plaats zu 18,076 umgerechnet. Mit dem damals gebräuchlichen Wert für das Atomgewicht des Stickstoffs $N = 14,049$ berechnete Brauner[22]) 1888 das Verhältnis:

$$H:O = \mathbf{1,00725}:16 = 1:15,8848.$$

Aus den von Stas gefundenen Verhältnissen (siehe: Atomgewicht des Stickstoffs, Bd. III, 1, S. 14 und 15), $Ag:NH_4Cl = 100:49,5992$ und $Ag:NH_4Br = 100:90,8296$ ergeben sich, wenn man die Berechnungen mit den neuesten Atomgewichten: $Ag = 107,88$, $Cl = 35,458$, $Br = 79,918$ und $N = 14,010$ ausführt, die folgenden Werte für das Atomgewicht des Wasserstoffs:

Aus dem Verhältnis $Ag:NH_4Cl$ folgt $H = 1,0126$.
Aus dem Verhältnis $Ag:NH_4Br$ folgt $H = 1,0135$.

Beide Werte sind ebenfalls höher, als der bis dahin angenommene Wert $H = 1,0025$, aber sie sind beide zu hoch. Aus dem Mittel beider Werte ergibt sich das Verhältnis:

$$H:O = \mathbf{1,0131}:16 = 1:15,793.$$

12. Van der Plaats[23]), 1886, sagt in einer Fußnote: „Durch Ermittelung des Wassers, welches durch Oxydation von einem bekannten Volum (15 Liter) Wasserstoff gebildet wird, habe ich jüngst für dieses Verhältnis 15,94 bis 15,96 gefunden". Daraus folgt das Verhältnis:

$$H:O = \mathbf{1,003}:16 = 1:15,95.$$

13. Cooke und Richards[24]), 1887 und 1888. Diese Arbeit, durch welche sich Richards in die Wissenschaft und in die Kunst der Atomgewichtsbestimmungen eingeführt hat, bildet das erste Glied der Reihe der modernen Untersuchungen über das Verhältnis zwischen den Atomgewichten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, und der erhaltene Wert nähert sich sehr dem modernen Werte von Morley. In dieser mustergültigen Untersuchung, die schon im Jahre 1882 begonnen wurde, wurde reiner Wasserstoff als Gas direkt gewogen, durch Überleiten über Kupferoxyd verbrannt und das gebildete Wasser gewogen. Das Kupferoxyd wurde aus reinstem elektrolytischen Kupfer bereitet. Die Darstellung des reinen Wasserstoffs geschah nach drei Methoden:

a) aus Salzsäure und Zink,

b) durch Elektrolyse von verdünnter Salzsäure mit einer Anode von Zinkamalgam,

c) durch Einwirkung von Aluminium auf Kalilauge.

Das Gas wurde über Kalihydrat, Chlorcalcium, Glasperlen mit Schwefelsäure und endlich über Phosphorpentoxyd geleitet und war so rein, daß sich bei der spektroskopischen Untersuchung keine Spur einer Beimengung, selbst nicht von Stickstoff, darin entdecken ließ. Der Wasserstoff wurde in einem länglich-zylindrischen Glaskolben gewogen, und bei der Wägung irgendeines Teiles des Apparates dienten stets ganz gleiche Apparate als Gegengewicht. Der Glaskolben wurde vor dem Füllen mit Wasserstoff auf 1 mm evakuiert.

Bei der Verbrennung wurde das Wasserstoffgas durch einen Strom von reinem (atmosphärischen) Stickstoff aus dem Kolben verdrängt und das bei dem Kontakt mit Kupferoxyd entstehende Wasser wurde als solches gewogen und der Dampf selbstverständlich in Phosphorpentoxydröhren aufgefangen. Alle Wägungen sind auf das Vakuum reduziert. Im übrigen muß ich auf die Originalabhandlung und die darin befindlichen Abbildungen der ganzen Apparatur verweisen.

Im folgenden werden die erhaltenen rohen, noch nicht endgültig korrigierten Resultate angeführt.

a) Wasserstoff aus Salzsäure und Zink. In den ausgeführten fünf Versuchen wurde 0,4131—0,4233 g Wasserstoff angewandt und 3,7085—3,8048 g Wasser erhalten. Resultat: H : O = 1 : 15,954 (Min. = 15,937; Max. = 15,977).

b) Elektrolytischer Wasserstoff. In fünf Versuchen wurde aus 0,4089 bis 0,4261 g Wasserstoff 3,6709—3,8253 g Wasser erhalten. Resultat: H : O = 1 : 15,953 (Min. = 15,942; Max. = 15,962).

c) Wasserstoff aus Kalilauge durch Aluminium. Sechs Versuche, wobei aus 0,4167—0,43205 g Wasserstoff 3,7281—3,8748 g Wasser erhalten wurde. Resultat H : O = 1 : 15,952 (Min. = 15,937; Max. = 15,967).

Der Mittelwert dieser drei Versuchsreihen ist das Verhältnis: H : O = 1 : 15,953.

Nachdem die angeführten Resultate der Untersuchung von Cooke und Richards erschienen waren, wurden die Verfasser durch Lord Rayleigh[25]) darauf aufmerksam gemacht, daß ein evakuierter Glasballon durch den Luftdruck zusammengepreßt wird. Sein Volum wird kleiner als dasjenige des mit Gas unter Atmosphärendruck gefüllten Ballons und er verdrängt für jedes Kubikzentimeter um 0,00129 g weniger Luft, d. h. er wird beim Wägen in der Luft schwerer. Dasselbe beobachtete schon früher Mendelejew (1875) und auch Agamennone[26]) (1885). Diese sogenannte Rayleigh-(Agamennone-)Korrektion wurde von Cooke und Richards[27]) mit dem ursprünglichen Ballon ermittelt. Die Zusammenpressung des Ballons betrug 1,66 cm^3 und das Gewicht der von demselben in diesem Zustande nicht verdrängten Luft betrug 1,98 mg — das ist die Rayleigh-Korrektion. Die Berechnung erfolgte wie folgt: In 16 Versuchen wurde 6,7029 g Wasserstoff verbrannt. Dieser Summe ist das Sechzehnfache der Rayleigh-Korrektion hinzuzuaddieren = 0,0317 g, das korrigierte Gewicht des Wasserstoffs ist demnach 6,7346 g. Das Gewicht des gebildeten Wassers war 60,1687 g, das des darin enthaltenen Sauerstoffs demnach 53,4341 g. Aus diesen Zahlen folgt das Verhältnis: 6,7346 : 53,4341 = 2 : 15,8685.

Daraus ergibt sich das Verhältnis der Atomgewichte:

H : O = **1,00826** : 16 = 1 : 15,869.

Kritische Bemerkung. Das Studium einer klassischen Untersuchung von Mendelejew[28]) aus dem Jahre 1894 „Über das Gewicht eines Liters Luft“, die leider von den Physiko-Chemikern des Westens fast unberücksichtigt

geblieben ist, da sie in russischer Sprache erschien, führte mich dazu, die Resultate der Arbeit von Cooke und Richards einer neuen Korrektion zu unterwerfen. Bei einer eingehenden Analyse der Arbeiten von Regnault über die Dichte der Gase, zeigt Mendelejew, daß er schon im Jahre 1875 in seiner großen Untersuchung „Über die Elastizität der Gase"[29]) die sog. Rayleigh-Agamennone-Korrektion angewendet hat, denn er beobachtete, daß ein Gefäß von 3,33 Liter Inhalt beim Evakuieren ein geringeres Volum annimmt. Bei einer Änderung des Druckes um ± 760 mm änderten sich 1000 Volumteile des von ihm angewandten starkwandigen Gefäßes um $\pm 0,113$ Volum. Er zeigte ferner, daß Crafts unrichtig verfuhr, als er die Größe dieser Korrektion mit einem Ballon, der dem von Regnault angewandten gleich war und 10,022 Liter faßte, zu 0,000247 des Volums ermittelte, denn er vernachlässigte den Umstand, daß auch das in dem Ballon enthaltene Wasser bei der Änderung des Druckes um 1 Atmosphäre sein Volum ändert. Auch diese Korrektion wurde von Cooke und Richards unterlassen, aber wir besitzen alle Data, um sie genau zu ermitteln. Cooke und Richards füllten ihren 4961,5 cm^3 fassenden Glasballon vollständig mit Wasser und wogen ihn. Dann gossen sie 190 cm^3 Wasser heraus, wogen den Ballon wieder, um dieses Volum und das Volum der Luft zu ermitteln, evakuierten dann den Ballon und wogen ihn nun hydrostatisch in einem großen Wassertrog. Dann ließen sie vorsichtig Luft in den Ballon eintreten und wogen ihn wieder hydrostatisch. Es trat in einem solchen Falle 0,22 g Luft ein, aber das Gewicht nahm um etwa 1,39 g ab, also die Summe $= 1,61$ g bei 17^0 und 744 mm oder 1,66 cm^3 bei 768 mm Druck. Als Mittel von 10 Versuchen nahm das Volum des Ballons um 1,66 cm^3 zu, was 1,98 mg Luft entspricht.

Von dieser Zahl muß das Volum in Abzug gebracht werden, um welches sich das Wasser im Ballon bei der Abnahme des Druckes um 1 Atm. ausgedehnt hatte.

Mendelejew gibt diese Zahl zu 0,000050 Vol. bei 0^0 und 0,000043 bei 30^0 an. Da Cooke und Richards bei 22^0 arbeiteten, so ist die entsprechende Zahl 0,000045 Vol. Da das Volum des Wassers im Ballon $4961,5 - 190\ cm^3 = 4771,5$ betrug, so ist seine Volumzunahme $4771,5 \times 0,000045 = 0,215\ cm^3$. Das Volum der von dem Ballon und dem Wasser verdrängten Luft ist dann $1,66 - 0,215 = 1,445\ cm^3$ und das entsprechende Volum Luft wiegt 1,7235 mg. Das ist die wahre Mendelejew-Agamennone-Rayleigh-Korrektion an Stelle des ursprünglichen Wertes 1,98 mg. Das Sechzehnfache der neuen Korrektion ist 27,6 mg. Wird dieser Betrag dem ursprünglichen Gewicht des Wasserstoffs hinzuaddiert, so erhält man $6,7029 + 0,0276 = 6,7305$ g H_2. Zieht man diese Zahl vom Gewicht des erhaltenen Wassers ab, so erhält man $60,1687 - 6,7305 = 53,4382$ g Sauerstoff. Diese Zahlen stehen im Verhältnis $H_2 : O = 6,7305 : 53,4382 = 2 : 15,87938$. Aus der Summe der unkorrigierten Gewichte des H_2 und O erhält man $H_2 : O = 6,7029 : 53,4658 = 2 : 15,95304$. Die an dem Mittelwert anzubringende Korrektion ist $15,95304 - 15,87938 = -0,07364$, demnach ist $15,9530 - 0,07364 = 15,87936$ oder 15,879.

Die nach Mendelejew von mir vollständig korrigierte ursprüngliche Zahl von Cooke und Richards führt zu dem neuen Verhältnis der Atomgewichte:

$$H : O = \mathbf{1,00762} : 16 = 1 : 15,879.$$

Diese Zahl fällt mit der von Morley 1895 erhaltenen (siehe weiter bei 20 und in der zweiten Abteilung) vollständig zusammen und dies wird wohl entschuldigen, daß wir der Berechnung derselben etwas mehr Raum gewidmet haben.

14. Keiser, 1887. a) In der vorläufigen Mitteilung[30]) werden die Resultate von drei Versuchen mitgeteilt. Wasserstoff, im Gewicht von 0,33733 bis 0,65100 g wurde im Palladium okkludiert, gewogen und das durch seine Verbrennung erhaltene Wasser, im Gewicht von 3,00655—5,81777 g, gewogen. Aus diesen drei Versuchen folgt das Verhältnis:

H : O = **1,0086** : 16 = 1 : 15,864 (Min. = 15,822; Max. = 15,897).

b) In der ausführlichen Abhandlung[31]) wird ein nur aus den Zeichnungen in der Originalabhandlung verständlicher Apparat beschrieben, in welchem der in Palladiumfolie okkludiert gewogene Wasserstoff durch den Sauerstoff des darin befindlichen Kupferoxyds verbrannt wird. Das 100 bis 140 g wiegende Palladium wurde zunächst im Vakuum ausgeglüht, dann auf 250° erwärmt und mit Wasserstoff beladen, und nach dem Erkalten wurde aus dem Apparat jede Spur Stickstoff durch Evakuieren entfernt. Um die in dem durch Erwärmen des „Palladiumwasserstoffs" entwickelten Wasserstoff eventuell enthaltene Feuchtigkeit zu entfernen, wurde der Wasserstoff zunächst über Phosphorpentoxyd geleitet und dann durch das aus reinstem, im Vakuum von okkludierten Gasen befreiten Kupfer durch Oxydation mit Sauerstoffgas dargestellten Kupferoxyd verbrannt und das Wasser in etwa der gleichen Weise, wie bei Dumas, gesammelt und gewogen. Aus dem Verlust des das Palladium enthaltenden Rohres, minus der in dem Phosphorpentoxydrohr aufgefangenen Feuchtigkeit ergab sich das Gewicht des Wasserstoffs. Die auf das Vakuum reduzierten Gewichte des in den ausgeführten 10 Versuchen angewandten Wasserstoffs schwankten zwischen 0,34145 und 0,87770 g und diejenigen des erhaltenen Wassers zwischen 3,06338—7,86775 g. Im Mittel ergibt sich als Resultat H : O = 1 : 15,9514 (Min. = 15,943; Max. = 15,958). Daraus folgt das Verhältnis der Atomgewichte:

H : O = **1,00307** : 16 = 1 : 15,951.

15. Rayleigh[32]), 1889. Die von Rayleigh benutzte Methode war im Prinzip eine Wiederholung der von Fourcroy, Vauquelin und Séguin 1791 angewandten, jedoch mit den modernen Mitteln. Reiner Wasserstoff und Sauerstoff wurden in Glaskolben gewogen und dann gemischt, in ein Eudiometer eingeleitet und in diesem auf einer Funkenstrecke nach und nach verbrannt. Das erhaltene Gasresiduum wurde analysiert und in Abzug gebracht. Leider hat Rayleigh die Einzelheiten seiner Versuche nicht gegeben. Die ausgeführten fünf Versuche ergaben das Verhältnis H : O = 1 : 15,948 (Min. = 15,92; Max. = 15,98). Wird auf dieses Resultat die Rayleigh-Korrektion für die Zusammenpressung der evakuierten Glaskolben angewandt, so resultiert das Verhältnis:

H : O = **1,0069** : 16 = 1 : 15,89.

16. Noyes[33]), 1889. Erste Abhandlung. Die Synthese des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff des Kupferoxyds, wobei die beiden Bestandteile des gebildeten Wassers gewogen wurden, wurde in einem bemerkenswert einfachen Apparat ausgeführt, in welchem auch das gebildete Wasser gesammelt wurde. Derselbe bestand aus einer Glaskugel von 30 bis 50 cm³ Fassungsraum, an deren einer Seite ein Glashahn, an der anderen ein senkrecht nach unten gehendes, unten zugeschmolzenes und zur Auf-

nahme des gebildeten Wassers dienendes Glasrohr angeschmolzen wurde. Die Originalabhandlung enthält eine Abbildung dieses sinnreich konstruierten Apparates. Bei der Wägung diente ein gleicher Apparat als Gegengewicht.

Die Glaskugel wurde mit 90—150 g Kupferoxyd gefüllt, der Apparat wurde unter Evakuieren erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Dann wurde der Apparat mit einem gereinigten Wasserstoff, der entweder aus Zink und Salzsäure oder durch Elektrolyse dargestellt wurde, liefernden Apparat verbunden, erhitzt und nachdem der Sauerstoff des Kupferoxyds zum größten Teil in Wasser umgewandelt wurde, wurde der Hahn des Apparates geschlossen und der Rest des darin noch enthaltenen Wasserstoffs völlig verbrannt. Nach dem Erkalten wurde der Apparat gewogen und dann wurde er mittels einer Sprengel-Pumpe evakuiert. Um die Spur des stets anwesenden Stickstoffs zu bestimmen, wurde der in einem Eudiometer gesammelte Gasrückstand gemessen und analysiert. Nach Anbringung einer entsprechenden Korrektion ergab sich das Gewicht des in den Apparat eingelassenen und darin verbrannten Wasserstoffs.

Dann wurde aus dem Apparat das darin enthaltene Wasser durch Erhitzen ausgetrieben und der Apparat wieder gewogen. Nun wurde Sauerstoff eingelassen, um nicht nur das reduzierte Kupfer, sondern auch die Spur des in demselben okkludierten Wasserstoffs zu oxydieren, wonach der Apparat wieder gewogen wurde. Nun wurde der Apparat unter Erhitzen evakuiert, die gebildete geringe Menge Wasser wurde in einem Phosphorpentoxydrohr aufgefangen, während die übrigen Gase in einem Eudiometer gesammelt wurden. Aus dem Gewicht des jetzt gewogenen Apparates und dem, um das Gewicht der rückständigen Gase verminderten Gewichtsverlust desselben ergab sich das Gewicht des aus dem okkludierten Wasserstoff entstandenen Wassers und dieses Gewicht, zusammen mit dem sich bei dem Austreiben des ursprünglichen Wassers ergebenden Gewichtsverlust, gibt das Gewicht des dem Kupferoxyd entnommenen Sauerstoffs. Das Atomgewichtsverhältnis kann demnach aus dem Gewicht des Wasserstoffs und dem Gewicht von Sauerstoff berechnet werden. Die erhaltenen sechs Resultate werden in der folgenden, zweiten Abhandlung in korrigierter Form wiedergegeben.

17. Noyes[34]), 1890. Zweite Abhandlung. Der Verfasser erwidert zunächst auf die Einwendungen von Johnson[35]) — der schon früher[36]) dasselbe wie Melsens[14]) 1842 (siehe 6.) fand, daß im Wasserstoff reduziertes Kupfer Spuren des Gases hartnäckig okkludiert, und auf Grund noch anderer möglicher Versuchsfehler die Resultate von Noyes für zu niedrig erklärt —, daß diese Versuchsfehler die Resultate seiner Untersuchung nicht beeinflussen konnten. Noyes bediente sich noch anderer Oxyde an Stelle des Kupferoxyds, aber ohne damit einen Vorteil zu erzielen. Mit Rücksicht auf die interessanten Einzelheiten, betreffend die Apparate, das reine Material und die Praxis seiner Versuche, muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Es wurden drei Versuchsreihen ausgeführt:

a) Mit aus verdünnter Salzsäure und Zink dargestelltem Wasserstoff, wurden sechs Versuche ausgeführt, wobei das Gewicht des Wasserstoffs 0,4274—0,9443 g, das des Sauerstoffs 3,3997—7,5000 g betrug. Das gefundene Verhältnis ist $H:O = 1:15,8973$ (Min. $= 15,882$; Max. $= 15,909$).

b) Mit elektrolytischem, durch Phosphorpentoxyd getrocknetem Wasserstoff wurden ebenfalls sechs Versuche ausgeführt, wobei 0,5044—0,7335 g

Wasserstoff mit 4,0095—5,8224 g Sauerstoff sich vereinigten. Daraus folgt das Verhältnis H:O = 1:15,8971 (Min. = 15,876; Max. = 15,898).

c) Mit elektrolytischem, durch Überleiten über dichtgepackten Natriumdraht getrocknetem Wasserstoff. In sechs Versuchen wurde 0,3268 bis 1,1221 g Wasserstoff mit 2,5977—8,9131 g Sauerstoff verbunden. Es wurde das zu niedrige Verhältnis H : O = 1 : 15,8893 (Min. = 15,884; Max. = 15,898) gefunden, und zwar nach Noyes aus dem Grunde, weil, wie sich später herausstellte, das in den sechs Versuchen angewandte, dem Gesamtgewicht nach 4,9433 g betragende Wasserstoffgas eine im ganzen 0,003 g betragende Spur Wasser enthielt. Das korrigierte Mittel wird : H:O = 1 : 15,899.

d) Mit elektrolytischem, über frisch sublimiertem Phosphorpentoxyd getrocknetem Wasserstoff. In sechs Versuchen wurden 0,7704—1,1910 g Wasserstoff mit 6,1233—9,4595 g Sauerstoff vereinigt. Daraus folgt das Verhältnis: H:O = 1 : 15,8929.

Als Mittelwert der sämtlichen 24 Versuche ergibt sich das Verhältnis:

H:O = **1,0065** : 16 = 1 : 15,897.

18. Dittmar und Henderson[37]), 1892. Zur Bestimmung des Atomgewichts des Wasserstoffs bedienten sich die Verfasser derselben Methode, wie Berzelius und Dulong, Dumas, Erdmann und Marchand, d. i. der Verbrennung von nicht direkt ermittelten Mengen von Wasserstoff durch den Sauerstoff des Kupferoxyds. Sie zeigten zunächst, daß der Wasserstoff beim Trocknen mittels Schwefelsäure die letztere zum Teil reduziert und auf diese Weise mit schwefliger Säure verunreinigt wird. (Es muß hier ausdrücklich bemerkt werden, daß diese Tatsache Dumas nicht unbekannt war. Er trachtete die Bildung von schwefliger Säure dadurch zu verhindern, daß er die die Schwefelsäure enthaltenden Gefäße mit Eis kühlte. Der so behandelte Wasserstoff war vollkommen geruchlos. Dieser Versuchsfehler kann demnach die von Dumas erhaltenen Resultate nicht merklich beeinflußt haben.) Ferner beobachteten die Verfasser, daß der nur durch Chlorcalcium getrocknete Wasserstoff noch nicht von aller Feuchtigkeit frei ist, denn er enthält ein mg Wasser per Liter. Die Verfasser fanden, daß sich der Wasserstoff durch Überleiten über geschmolzenes Kalihydrat vollständig trocknen läßt.

Der historische Teil der Abhandlung enthält eine auf direkte Experimente gestützte Kritik der Arbeit von Dumas, dessen Resultat zu H:O = 1,00016 : 16 korrigiert wird, und in analoger Weise wird aus der Arbeit von Erdmann und Marchand das Verhältnis H:O = 1,006 : 16 abgeleitet. Auf derartige Korrektionsversuche kann jedoch kein besonderes Gewicht gelegt werden. Im experimentellen Teile der Arbeit wurden zwei Reihen von Synthesen ausgeführt.

a) Der angewandte Apparat enthielt mit Kautschuküberzügen versicherte, dicht schließende Glashähne usw. und wurde bei wiederholter Prüfung vollkommen gasdicht gefunden. Der Wasserstoff wurde entweder aus Salzsäure oder aus Schwefelsäure durch Zink entwickelt und zunächst durch eine Schicht von Baumwolle geleitet, dann durch Schwefelsäurebimsstein getrocknet und durch Überleiten über rotglühende Kupferspäne von Sauerstoff befreit. In einem Teile der Versuche wurde das Gas über festes Natriumhydrat geleitet, um den aus dem Zink kommenden Antimonwasserstoff zu entfernen. Das zur Verbrennung des Wasserstoffs dienende Kupferoxyd wurde durch Erhitzen von Kupferdrehspänen in einer

Muffel dargestellt. Seine Menge betrug 115 g und die dasselbe enthaltende Glasröhre wurde in einem Magnesiabade erhitzt. Zunächst wurde das Erhitzen in einem trockenen Luftstrome, etwa 4,5 Liter vorgenommen, dann wurde das Rohr luftdicht verschlossen, am anderen Tage evakuiert, Wasserstoff in dasselbe eingeleitet, gewogen, wieder evakuiert, das Vakuum gemessen und das Gefäß gegen ein anderes gleiches, als Tara dienendes gewogen, wobei die Verbindungsröhren von Kautschuk durch Umwickeln mit Silberfolie vor Wasseranziehung geschützt wurden. Durch den zusammengestellten Apparat wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur durch mehrere Stunden Wasserstoff durchgeleitet, wobei alle nicht zu erhitzenden Teile des Apparates vor einer Erwärmung in geeigneter Weise geschützt wurden. Dann wurde der das Kupferoxyd enthaltende Teil unterhalb dunkler Rotglut erhitzt, wobei das gebildete Wasser in einem mit Eis gekühlten Sammelgefäß aufgefangen wurde. Als jedoch alles Kupferoxyd reduziert war, wurde die Eiskühlung unterbrochen, und durch den Apparat wurde bis zum Erkalten Wasserstoff durchgeleitet. Nachdem der Apparat auseinander genommen war, wurde der Wasserstoff aus den einzelnen Teilen desselben durch völlig getrocknete Luft verdrängt und die gut verschlossenen Apparatteile wurden gewogen. Aus den Wägungen ergab sich das Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs, das Gewicht des erhaltenen Wassers und aus der Differenz der beiden Werte das Gewicht des verbrauchten Wasserstoffs. Diese Data der ersten Reihe wurden korrigiert: für die Menge des durch Einwirkung von Wasserstoff auf konzentrierte, zum Trocknen desselben dienende Schwefelsäure, gebildeten Schwefeldioxyds, dessen Menge weniger als 0,0002 g per Liter Gas betrug, ferner für den Gewichtsverlust, den das entstehende Wasser, das Kupfer und das Kupferoxyd beim Wägen in der Luft erleiden und endlich für den Sauerstoff, der vom reduzierten metallischen Kupfer in der Kälte absorbiert wird, wenn man aus dem Apparat den Wasserstoff durch trockene Luft verdrängt. In einigen Fällen wurde auch für den vom Kupfer okkludierten Wasserstoff eine Korrektion angebracht. Dazu dienten sinnreiche, in der Originalabhandlung näher beschriebene Methoden.

In dieser ersten Versuchsreihe wurden elf Versuche ausgeführt, wobei die Mengen des erhaltenen Wassers 4,7980—20,83435 g und die Mengen des darin enthaltenen, dem Kupferoxyd entnommenen Sauerstoffs 4,26195 bis 18,5234 g betrugen. Die für das Atomgewicht des Wasserstoffs erhaltenen einzelnen Werte betrugen (O = 16) H = 0,9977, 0,9981, 1,0015, 1,0024, 1,0033, 1,0037, 1,0041, 1,0053, 1,0053, 1,0061, 1,0080, wobei die der zeitlichen Reihenfolge der Versuche entsprechende stetige Zunahme sehr auffallend ist. Die Verfasser ziehen daraus das Mittel H = 1,0032. Wird diese Zahl auf die Anwesenheit der erst später beobachteten schwefligen Säure im Wasserstoff korrigiert, so ergibt sich H = 1,0005. Die Vakuumkorrektionen bringen diese Zahl auf H = 1,0085, aber die Korrektion für SO_2 ist sehr unsicher, denn dieselbe fand sich nicht in dem gesammelten Wasser vor, sondern der Schwefel muß beim Kupfer geblieben sein (B. B).

Aus der ersten Versuchsreihe ergibt sich das Verhältnis:

H : O = **1,0085** : 16 = 1 : 15,865.

b) Erst in der zweiten Versuchsreihe wurde die Bildung des Schwefligsäureanhydrids durch Ersatz der zum Trocknen des Wasserstoffs dienenden Schwefelsäure durch geschmolzenes Kalihydrat verhindert, und es wurden einige Neuerungen an den benutzten Apparaten angebracht. In den

13 ausgeführten Versuchen wurde zur Bildung von 19,2057—24,6021 g Wasser 17,0530—21,8499 g Sauerstoff verbraucht und alle Data sind auf das Vakuum reduziert. Die Resultate von drei Versuchen wurden, da sich kleine Fehlerquellen konstatieren ließen, verworfen. Die übrigen Versuche ergaben für das Atomgewicht des Wasserstoffs die Werte: H:1,00989, 1,00832, 1,01138, 1,00890, 1,00817, 1,00730, 1,00959, 1,00768, 1,01059 und 1,00951. Aus diesen zehn Resultaten ergibt sich der Mittelwert H = 1,00879 und aus den besten sieben Versuchen leiten Dittmar und Henderson die Zahl H = **1,00848** ab.

Aus den beiden Reihen der Untersuchung ergibt sich das Verhältnis:

H:O = **1,0085**:16 = 1:15,865.

Clarke berechnet statt letzterer Zahl als Mittelwert 15,8667.

19. Leduc[38]), 1892, führte die Synthese des Wassers ebenfalls nach der Kupferoxydmethode aus. In den zwei angeführten Versuchen wurden 22,1632 g Wasser aus 19,6844 g Sauerstoff und 19,7403 g Wasser aus 17,5323 g Sauerstoff des Kupferoxyds erhalten, was zu den Verhältnissen H:O = 1:15,882 und 15,800 führte. Als Mittelwert ergibt sich das Verhältnis:

H:O = **1,0075**:16 = 1:15,881.

20. Morley[39]), 1895. Diese mit Recht klassisch zu nennende Arbeit stellt ein Muster einer modernen physikalisch-chemischen Untersuchung vor. Man weiß nicht, was man mehr bewundern soll: die geistreiche und zweckmäßige Wahl und Zusammenstellung der Apparate, so daß sie ihren Zweck, den genauesten Versuchen zu dienen, erfüllten, oder die wunderbar genaue Ausführung der einzelnen Versuche, oder die ungeheure, nur einem Amerikaner eigene Energie und Ausdauer bei der Arbeit und bei der Überwindung der zahlreichen Schwierigkeiten und Hindernisse, deren nicht das geringste darin bestand, daß der Verfasser die ungeheure Arbeit ohne jegliche Beihilfe ausführen mußte.

Die Arbeit von Morley zerfällt in vier Teile. Im ersten Teile bestimmte er die Dichte des Sauerstoffs, wobei unter Dichte das Gewicht eines Normalliters verstanden wird. Im zweiten Teile wurde in gleicher Weise die Dichte des Wasserstoffs bestimmt. Im dritten Teile wurde die volumetrische Zusammensetzung des Wassers bestimmt, d. i. da das Gesetz von Avogadro genau nur als Grenzgesetz gültig ist, so bestimmte Morley genau das Verhältnis, nach welchem sich das Wasserstoffgas mit dem Sauerstoffgas unter normalen Umständen verbindet. Der vierte Teil berichtet über die Synthese des Wassers aus gewogenen Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff.

Über die Resultate der in den ersten drei Kapiteln angeführten physikalisch-chemischen Versuche wird, dem von uns befolgten Plane gemäß, in der zweiten Abteilung des vorliegenden Artikels referiert werden.

Die Synthese des Wassers aus gewogenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff wurde nach der folgenden Methode ausgeführt. Der Wasserstoff wurde, wie bei Keiser in 14. im Palladium okkludiert gewogen. Der Sauerstoff wurde als Gas gewogen und zwar in Glasballons, welche 21 Liter des Gases enthielten und in der in der zweiten Abteilung näher beschriebenen Weise gegen ein Gefäß von gleichem Volum und Gewicht als Tara gewogen wurden. Das aus dem Palladium durch Erwärmen nach und nach ausgetriebene Wasserstoffgas wurde in einen sinnreich eingerichteten, aber nur aus der Zeichnung in der Originalabhandlung ersichtlichen Apparat gleich-

zeitig mit dem Sauerstoff eingeleitet, das Gasgemisch wurde auf einer elektrischen Funkenstrecke angezündet und das gebildete Wasser sammelte sich in demselben Apparat. Zuerst wurde der Apparat im evakuierten Zustande gegen einen gleichen Apparat als Tara gewogen. Nach dem Versuche wurde der Teil des Apparats, welcher das gebildete Wasser enthielt, mit einer Kältemischung gekühlt und evakuiert, wobei der aus dem Apparate ausgepumpte Gasrückstand gemessen und analysiert wurde, und auf Grund dieser Untersuchung wurden Korrektionen an den Quantitäten des verwendeten Wasserstoff- und Sauerstoffgases angebracht. Alle Verbindungsteile des Apparats bestanden aus aneinander angeschmolzenen Glasröhren, aber in diesen kurzen Zeilen lassen sich die wertvollen Einzelheiten der Originalabhandlung nicht wiedergeben.

In der folgenden Tafel gibt Kol. I und Kol. II das Gewicht des angewandten Wasserstoffs und Sauerstoffs, Kol. III das Gewicht des entstehenden Wassers, Kol. IV das aus dem Gewicht des H_2 und O_2 resultierende Verhältnis H:O und Kol. V das aus dem Gewicht des Wasserstoffs und dem Gewicht des Wassers sich ergebende Verhältnis $H:H_2O$.

I Wasserstoff verbraucht, g	II Sauerstoff verbraucht, g	III Wasser gebildet, g	IV Verhältnis abgeleitet aus $H_2:O_2$	V $H_2:H_2O$
3,2645	25,9176	29,1788	15,878	17,877
3,2559	25,8531	29,1052	15,881	17,878
3,8193	30,3210	34,1389	15,878	17,873
3,8450	30,5294	Apparat zerbrochen	15,880	—
3,8382	30,4700	34,3151	15,877	17,881
3,8523	30,5818	34,4327	15,877	17,876
3,8297	30,4013	34,2284	15,877	17,875
3,8286	30,3966	34,2261	15,878	17,879
3,8225	30,3497	34,1742	15,879	17,881
3,8220	30,3479	34,1743	15,881	17,883
3,7637	29,8865	33,6540	15,881	17,883
3,8211	30,3429	34,1559	15,882	17,878
		Mittelwert	15,8792	17,8785

Aus dem Verhältnis des Gewichts des angewandten Wasserstoffs zu dem des angewandten Sauerstoffs ergibt sich als Mittelwert das Verhältnis: H:O = 1:15,8792 und aus dem Verhältnis des Gewichts des Wasserstoffs zu dem des erhaltenen Wassers ergibt sich der Mittelwert: H:O = 1:15,8785. Diese beiden Mittelwerte geben ein gemeinschaftliches Mittel: H:O = 1:15,87885 oder, da die vierte und fünfte Dezimalstelle nicht in Betracht kommt, in Morleys Worten: „Wenn keine wichtige Fehlerquelle in den angewandten Prozessen entdeckt wird, ist das Atomgewicht des Sauerstoffs, bezogen auf die Wasserstoffeinheit, sehr nahe O = 15,879."

Wenn man bedenkt, wie schwer das genaue Gewicht des leicht diffundierenden Wasserstoffgases und auch des Sauerstoffgases zu ermitteln ist, so muß man bewundern, wie genau das Gewicht des gebildeten Wassers der Summe der Gewichte der beiden Gase H_2 und O_2 gleichkommt. In den einzelnen acht Versuchen fehlt 0,0033, 0,0038, 0,0014, 0,0031, 0,0014, 0,0016, 0,0020 und 0,0038 g, in den übrigen drei Fällen ist das Wasser

um 0,0009, 0,0044 und 0,0081 g zu schwer. Die Summe von — 0,204 + 0,134 ist gleich — 0,070 g und da die Summe des entstehenden Wassers 355,7 g betrug, so gingen nur $^2/_{10000}$ seines Gesamtgewichts verloren. Aus dieser Versuchsreihe von Morley ergibt sich das Verhältnis:

$$H:O = \mathbf{1{,}00762} : 16 = 1 : 15{,}879.$$

21. Julius Thomsen[40]), 1894. Der Verfasser versuchte das Atomgewicht des Wasserstoffs dadurch zu bestimmen, daß er das Verhältnis der Molekulargewichte des HCl und des NH_3 genau zu ermitteln trachtete, indem gewogene Mengen dieser Gase so lange in Wasser eingeleitet wurden, bis eine fast neutrale Lösung von Salmiak entstand. Der geringe Überschuß des Ammoniaks wurde durch Titrieren mit Salzsäure bestimmt. Die Methode setzt die genaue Kenntnis der Atomgewichte des Stickstoffs und des Chlors voraus und ergibt dasjenige des Wasserstoffs nur sehr indirekt. Wir haben ihre Einzelheiten bei der Besprechung des Atomgewichts des Stickstoffs angeführt (siehe Bd. III, 3, S. 16, unter 10.), da sie aber mit den bekannten Atomgewichtswerten des H (Morley), und des Cl das richtige Atomgewicht des Stickstoffs nicht ergab, so würde sie auch mit N = 14,010 berechnet das richtige Atomgewicht des Wasserstoffs nicht geben!

22. Julius Thomsen[41]), 1895. Die neue und sinnreiche Methode des Verfassers bestand darin, daß in der ersten Versuchsreihe in einem besonderen Apparate gewogene Mengen von Aluminiummetall mit Kalilauge behandelt wurden, und daß das Gewicht des getrockneten und ausgetriebenen, Wasserstoffs aus dem Gewichtsverlust bestimmt wurde. Auf diese Weise wurde das Verhältnis H:Al bestimmt. In der zweiten Versuchsreihe wurde der in gleicher Weise entwickelte Wasserstoff mit Sauerstoff zusammengebracht, das Gemisch angezündet und das gebildete Wasser gesammelt. Die Gewichtsvermehrung des Apparates gab das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffs, und man erhielt das Verhältnis O:Al. Aus den beiden Reihen, welche die Mengen des auf das Vakuum reduzierten Wasserstoffs und Sauerstoffs ergeben, welche einem g Aluminium entsprechen, ergibt sich das Verhältnis der Atomgewichte $H_2:O$.

In der ersten Versuchsreihe wurden zur Bestimmung des Verhältnisses H:Al 21 Versuche ausgeführt, und das Verhältnis wurde im Mittel gleich 0,11190 gefunden (Min. = 0,11175; Max. = 0,11205).

In der zweiten Versuchsreihe wurden zur Bestimmung des Verhältnisses O:Al elf Versuche ausgeführt, und das Verhältnis wurde im Mittel gleich 0,88787 gefunden (Min. = 0,88773; Max. = 0,88799). Daraus folgt:

$$0{,}88787 : 0{,}11190 = 7{,}9345 : 1 = 15{,}8690 : 2.$$

Das Verhältnis der Atomgewichte ist demnach:

$$H:O = \mathbf{1{,}00826} : 16 = 1 : 15{,}869.$$

Im Jahre 1897 revidierte Thomsen diese Arbeit, um aus den Resultaten derselben das Atomgewicht des Aluminiums ableiten zu können (siehe Bd. III, 1, S. 58 unter 9.). Er fand, daß er es versäumte, für die Volumabnahme, welche eintritt, wenn Aluminiummetall auf die von ihm benutzte Kalilauge einwirkt, eine Korrektion einzuführen. Er fand dieselbe zu 0,52 cm^3 und das Gewicht dieses Volums des auf 0^0 und 760 mm reduzierten Wasserstoffs beträgt 0,000047 g. Die absolute Menge des einem g Aluminium entsprechenden Wasserstoffs beträgt demnach 0,11195 g. Dieselbe Korrektion, auf den verbrauchten Sauerstoff angewandt, beträgt + 0,00037 g und die absolute Menge

Sauerstoff, die einem g Aluminium entspricht, beträgt 0,88824 g. Daraus ergibt sich:

$$0{,}88824 : 0{,}11195 = 7{,}93426 : 1 = 15{,}86852 : 2.$$

Das Verhältnis der Atomgewichte ist demnach:

$$H : O = \mathbf{1{,}00829} : 16 = 1 : 15{,}8685.$$

23. Keiser[12]), 1898. Der Verfasser führte nach einer neuen Methode eine vollständige Synthese des Wassers aus, indem er zuerst das Gewicht des im Palladium okkludierten Wasserstoffs, dann das Gewicht des zu seiner Verbrennung erforderlichen Sauerstoffs und endlich das Gewicht des entstehenden Wassers in ein und demselben sinnreich konstruierten Apparat ermittelte.

Wasserstoff verbraucht g	Sauerstoff verbraucht g	Summe $H_2 + O_2$ g	Wasser gebildet g	Verhältnis aus: $H_2 : O_2$	$H_2 : H_2O$
0,27549	2,18249	2,45798	2,45975	15,844	17,858
0,27936	2,21896	2,49832	2,49923	15,886	17,892
0,27091	2,15077	2,42168	2,42355	15,878	17,892
0,26845	2,13270	2,40115	2,40269	15,888	17,900
			Mittel	15,874	17,886

Wenn man von dem Mittelwert der letzten Kolumne 2 H = 2 abzieht, so bleibt 15,886 und es ergibt sich als Mittelwert der beiden Zahlen das Verhältnis H : O = 1 : 15,880.

Das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs wird dann:

$$H : O = \mathbf{1{,}00756} : 16 = 1 : 15{,}880.$$

Dieser ohne weitläufige Korrektionen, nach einfacher, direkter Methode, aber mit kleineren Gewichtsmengen als bei Morley, erhaltene Wert kann als eine Bestätigung des Wertes des letzteren Forschers angesehen werden.

Zweite Abteilung: Physikalisch-chemische (statische) Methoden, eventuell auch gasvolumetrische Methoden.

Seit Beginn des 19ten Jahrhunderts fehlte es nicht an Versuchen, aus der Dichte des Wasserstoff- und Sauerstoffgases das relative Verhältnis ihrer Atomgewichte zu ermitteln. So wurde schon zu Anfang der ersten Abteilung des vorliegenden Artikels (siehe 1. und 2.) gezeigt, daß die ersten Versuche, das Verhältnis, in welchem sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff verbindet, zu bestimmen, schon viele Jahre vor der Begründung unserer modernen Atomtheorie durch Dalton (1803), d. i. in den Jahren 1788—1791, vorgenommen wurden. Zu diesem Zweck mußten sowohl die Volumina, nach welchen sich die beiden Gase verbinden, als auch ihre relativen Gewichte ermittelt werden. Nachdem Daltons Atomtheorie in der Beobachtung von Gay-Lussac und Humboldt (1805) eine mächtige Stütze erhalten hatte, ergab sich als Folge dieser Entdeckung der weitere Schritt, das Volumgesetz von Gay-Lussac (1808). Es war seitdem den Chemikern klar geworden, daß zwischen den Gewichten gleicher Volume von Gasen und den Atomgewichten der in diesen Gasen enthaltenen Elemente eine einfache Beziehung besteht. Das Gesetz von Avogadro und Ampère, welches in den Gasen, auch den einfachen, „molécules intégrantes" oder „particules" annimmt, die aus den „molécules élémentaires" oder den „molécules", d. i. aus unseren Atomen bestehen, wurde bekanntlich nicht nur damals (1811), sondern fast weitere fünfzig Jahre lang

ignoriert, und Berzelius wurde durch das Gesetz von Gay-Lussac zu der einfachen Annahme geführt, daß bei den einfachen Gasen das Gewicht ihrer Volume den Atomgewichten proportional ist. Auf dieser Grundlage konnte er mit Dulong (1821) durch Bestimmung der Dichte des Wasserstoffgases und des Sauerstoffgases das mit Dulong auf gravimetrischem Wege gefundene Atomgewicht des Wasserstoffs kontrollieren. Das Resultat war dH = 0,0688 und dO = 1,1026 und diese Zahlen stehen zueinander wie 1 : 16,026. Berzelius drückte die Atomgewichte durch H : O = 6,2398 : 100 aus und diese Zahl war mit dem auf gravimetrischem Wege erhaltenen Atomgewicht des Wasserstoffs H = 6,2379 fast identisch, so daß Berzelius den Wert H = 6,24 *bis* zu seinem Tode benutzte.

Wegen ihres rein historischen Wertes führe ich nach Clarke[43]) die älteren Data für die Gasdichten an.

Für die Dichte des Wasserstoffs fanden: 0,0769 Lavoisier; 0,0693 Thomson; 0,092 Cavendish; 0,0732 Biot und Arago; 0,0688 Dulong und Berzelius. Für die Dichte des Sauerstoffs fanden: 1,087 Fourcroy, Vauquelin und Séguin; 1,103 Kirwan; 1,128 Davy; 1,088 Allen und Pepys; 1,1036 Biot und Arago; 1,1117 Thomson; 1,1056 de Saussure; 1,1026 Dulong und Berzelius; 1,106 Buff; 1,1052 Wrede. Alle diese Data beziehen sich auf die als Einheit angenommene Dichte der Luft.

1. Dumas und Boussingault[44]), 1841, ermittelten die Gasdichte des Wasserstoffs und fanden dH = 0,0691—0,0695, so daß das Mittel etwa dH = 0,0693 beträgt. Die Dichte des Sauerstoffs fanden sie zu 1,1055, 1,1058 und 1,1057, im Mittel dO = 1,10567. Das Verhältnis dieser Gasdichten ist H : O = 1 : 15,9538 und diese Zahl ist deshalb interessant, weil sie mit dem aus der gravimetrischen Synthese des Wassers von Dumas später abgeleiteten Verhältnis der Atomgewichte übereinstimmt. Doch sind beide Resultate, wie wir jetzt wissen, unrichtig.

2. Regnault[45]), 1845 und ausführlich 1847, publizierte die Resultate seiner klassischen Untersuchungen, welche stets als Muster einer physikalisch-chemischen Untersuchung dastehen werden, wenn auch später von Regnault unbeachtet gebliebene Fehlerquellen in seinen Methoden entdeckt wurden, wovon die von Mendelejew, Agamennone und Rayleigh (siehe unten) gefundene die bedeutendste ist.

Regnault bediente sich bei der Wägung der die Gase enthaltenden Glaskolben der Methode der Kompensation, indem er dieselben gegen Glaskolben von gleichem Volum und nahezu gleichem Gewicht als Tara auf der anderen Wagschale wog. Mendelejew[46]) zeigte in seiner Untersuchung „Über das Gewicht eines Liters Luft", daß Regnault das Volum seines 9,88 Liter fassenden Glaskolbens mit einer so großen Genauigkeit bestimmt hat, daß die Unsicherheit nur ± 0,00005 Liter beträgt, eine Genauigkeit, die später von keinem Physikochemiker, auch nicht von Rayleigh und von Morley erreicht wurde. Für die Dichte des Wasserstoffs (Luft = 1) fand Regnault die drei Werte 0,06923, 0,06932 und 0,06924, im Mittel dH = 0,069263.

Für die Dichte des Sauerstoffs fand Regnault: 1,10561, 1,10564 und 1,10565, im Mittel dO = 1,105633.

Das Verhältnis der Dichten dieser zwei Gase ist H : O = 1 : 15,9628.

Um das Jahr 1870 war die chemische Welt mit Recht von Bewunderung für die Resultate der klassischen Arbeiten von Stas erfüllt, und man sah in

seinen Atomgewichtszahlen und in den aus den Dichtebestimmungen von Regnault abgeleiteten Zahlen eine glänzende gegenseitige Bestätigung. Geht man sowohl bei den Gasdichten, als auch bei den Atomgewichten von der Wasserstoffeinheit aus, so erhält man für die:

Elemente:	H	O	N
Gasdichten	0,06926	1,10563	0,9713
	1	15,96	14,02
Atomgewichte	1	15,96	14,01

Diese schöne Übereinstimmung sollte später zerstört werden, denn die Zahlen erwiesen sich als unrichtig. Die eine der Ursachen war die Entdeckung von nahezu 1 Prozent Argon in der Luft (siehe beim Stickstoff, Bd. III, 3, S. 22). Die zweite Ursache ist die, daß das Gesetz von Avogadro, wonach die Gase bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Molekeln enthalten und deshalb die Molekulargewichte der Gase ihrer Dichte proportional sind, nur für ideale Gase gilt. Es ist ein Grenzgesetz. In jedem Gase nehmen die Molekeln einen anderen absoluten Raum ein und ihre gegenseitige Anziehung ist eine verschiedene. Van der Waals hat durch die Einführung der Faktoren b und a in seine bekannte Gasgleichung diesen Einfluß zu eliminieren gesucht. Man muß auch in Betracht ziehen, daß bei normaler Temperatur und Druck jedes Gas sich von seiner kritischen Temperatur verschieden weit entfernt befindet.

Die aus den auf 0° und 760 mm reduzierten Gasdichten berechneten Molekulargewichte sind nur „rohe" Molekulargewichte. Auf Grund moderner Untersuchungen über die Gase gelingt es, aus diesen „rohen" Molekulargewichten die wahren Molekulargewichte zu berechnen und aus diesen die Atomgewichte der Elemente, die in den Gasen enthalten sind, abzuleiten.

Die Art und Weise, wie dies geschieht und die Namen der Forscher, denen wir diese Fortschritte verdanken, haben wir ein für allemal bei Besprechung der physikalisch-chemischen, zur Bestimmung des Atomgewichtes des Stickstoffs dienenden Methoden in Bd. III, 3, Seite 23—28, eingehend angeführt. Spezielle, auf den Wasserstoff und Sauerstoff anwendbare Methoden sind weiter unten angegeben.

Eine wichtige Korrektion, wodurch der Einfluß eines bedeutenden Versuchsfehlers in Regnaults Versuchen beseitigt wird, wurde schon oben, unter 13, bei der Besprechung von Cooke und Richards erwähnt. Regnault wog sowohl den evakuierten, als auch den mit dem Gase gefüllten Ballon stets gegen einen gleichen, Luft enthaltenden zweiten Ballon als Tara, d. h. er nahm an, daß beim Evakuieren seines Glasballons keine Volumveränderung desselben stattfindet und daß in beiden Fällen dasselbe Volum Luft verdrängt wird. Im Jahre 1875 fand Mendelejew, im Jahre 1885 fand Agamennone und im Jahre 1888 fand Lord Rayleigh[47]), daß ein evakuierter Glasballon durch den Luftdruck zusammengepreßt wird; sein geringer gewordenes Volum verdrängt nun weniger Luft, sein Auftrieb wird kleiner und der Ballon wird in der Luft schwerer, wenn er gegen einen jetzt größeren Ballon als Tara gewogen wird. Wenn nun der mit dem Gas bei Atmosphärendruck gefüllte Ballon gewogen wird und wenn man von diesem Gewicht das gefundene (zu große) Gewicht des leeren Ballons subtrahiert, so findet man das Gewicht des in dem Ballon befindlichen Gases, hier des Wasserstoffs, zu klein.

Der Betrag der auf die Regnaultschen Data angewendeten Korrektion wurde 1888 von Crafts[48]) mit einem dem Regnaultschen ähnlichen Glasballon ermittelt und für eine Atmosphäre zu 0,000247 des ursprünglichen Volums gefunden. Auf den von Regnault angewendeten Glasballon von 9,88 Liter umgerechnet, beträgt der absolute Betrag dieser Korrektion 2,45 cm^3. Mendelejew[46]) zeigte 1894 in seiner Abhandlung „Über das Gewicht eines Liters Luft", daß von diesem Betrage nur 1,965 cm^3 der Zusammenpressung des Gefäßes durch den Druck einer Atmosphäre entsprechen, während die übrigen 0,48 cm^3 der Ausdehnung des Wassers durch eine Druckabnahme von 1 Atmosphäre entsprechen, und wendet bei der Neuberechnung der Dichte der Luft aus den Regnaultschen Data nur die Korrektion von 1,965 cm^3 (statt 2,45 cm^3) an. Da aber selbst die korrigierten Data von Regnault heute nur ein historisches Interesse besitzen, denn der genaue Betrag der angeführten Korrektion läßt sich nicht bestimmen, da der von ihm angewandte Ballon nicht mehr existiert, so haben wir von einer weiteren Umrechnung seiner Data abgesehen und machen nur auf die grundlegende Arbeit von Mendelejew aufmerksam.

Crafts gibt die folgenden korrigierten Data an: dH = 0,06949 und dO = 1,10562. Die letztere Zahl weicht von der Regnaultschen Zahl dO = 1,10563 nur unbedeutend ab, da die Dichte der Luft = 28,9 von derjenigen des Sauerstoffs = 32 nur wenig abweicht, welcher Unterschied bei 2,45 cm^3 nur wenig in Betracht kommt. Das Verhältnis der Dichten ist dH : dO = 1 : 15,9105. Wird eine gleiche Korrektion auf die Data von Dumas und Boussingault angewandt, so folgt aus ihren Versuchen dH : dO = 1 : 15,9015.

3. Lord Rayleigh[49]), 1888, bestimmte das relative Gewicht des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, indem er sie nacheinander in demselben Glasballon wog. Sein Wasserstoff wurde durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Zink dargestellt, zuerst durch Kalilauge, dann über festes Quecksilberchlorid geleitet und durch festes Kalihydrat und durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Sauerstoff wurde aus Kaliumchlorat oder einem Gemisch desselben mit Natriumchlorat bereitet. Vier Versuche ergaben das Gewicht des Wasserstoffs im Mittel zu 0,15802 g (Min. = 0,15792; Max. = 0,15811) und ein Versuch mit Sauerstoff ergab 2,5186 g. Nach Anbringung einer Korrektion für die Zusammenpressung des Glasballons werden diese Zahlen gH = 0,15860 und gO = 2,5192. Daraus ergibt sich das Verhältnis der Dichten zu dH : dO = 1 : 15,884.

4. Cooke[50]), 1889. Der Verfasser bestimmte nach einer neuen Methode die Dichte des Wasserstoffs, bezogen auf Luft als Einheit, und fand als Mittel von drei Versuchen dH = 0,06958 (Min. = 0,06951; Max. = 0,06966). Mit dem Regnault-Craftsschen Werte für die Dichte des Sauerstoffs berechnet, wird das Verhältnis der Dichten dH : dO = 1 : 15,890.

5. Leduc[51]), 1891, fand nach etwas modifizierter Regnaultscher Methode, unter Berücksichtigung der Kompression des Glasballons, für den Wasserstoff als Mittel von drei Werten (Luft = 1) dH = 0,06948 (Min. = 0,06947; Max. = 0,06949) und für den Sauerstoff als Mittel von drei Werten, dO = 1,10506 (Min. = 1,10501; Max. = 1,10516). Das Verhältnis der Dichten ist dH : dO = 1 : 15,905.

6. Lord Rayleigh[52]), 1892. Zu dieser mit großer Sorgfalt ausgeführten neuen Reihe von Versuchen diente durch Elektrolyse von Kalilauge dar-

gestellter Wasserstoff, der zuerst über glühendes Kupfer geleitet und dann durch festes Kalihydrat und Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Daß das Gas vollständig getrocknet war, bewies Rayleigh später; denn er fand[53]) 1900, daß das Wasserstoffgas genau dieselbe Dichte besitzt, wenn es durch Kondensation aller etwaigen Verunreinigungen durch flüssige Luft gereinigt wird.

Es wurden drei Versuchsreihen, im ganzen neunzehn Versuche ausgeführt. Das Minimalgewicht des in seinem Kolben enthaltenen Wasserstoffs betrug H = 0,15783, das Maximalgewicht : H = 0,15820, im Mittel H = 0,15804. Korrigiert mit Rücksicht auf die Zusammenpressung des Glasballons durch den Luftdruck, sowie auf 0° und 760 mm reduziert, wird dieses Mittel: H = 0,158531 g.

Der Sauerstoff wurde auch durch Elektrolyse dargestellt und durch festes KOH und P_2O_5 getrocknet. Zwei Versuchsreihen von im ganzen elf Versuchen ergaben als Gewicht des Inhalts des gleichen Ballons im Minimum O = 2,5156 g, im Maximum O = 2,5193 g, im Mittel O = 2,5176 und mit der schon erwähnten Korrektion und Reduktion: O = 2,51777.

Das Verhältnis der Dichten der beiden Gase ist dH : dO = 0,158531, 2,51777 = 1 : 15,882.

7. Lord Rayleigh[54]), 1893. In dieser Abhandlung wurde zunächst die Dichte des Wasserstoffgases bestimmt und mit Rücksicht auf die Luft als Einheit zu dH = 0,06960 angegeben. Das Gewicht eines Liters Wasserstoff auf die geographische Breite von Paris und das Meeresniveau reduziert, wird zu LH (Paris) = 0,09001 g angegeben. Später gibt Rayleigh mehrmals zu, daß dieser Wert etwas zu hoch ist.

Das Sauerstoffgas wurde nach drei Methoden dargestellt: a) durch Glühen eines Gemenges von $KClO_3$ und $NaClO_3$; b) durch Glühen von $KMnO_4$; c) durch Elektrolyse. Das Gas wurde über glühendes Kupferoxyd geleitet und, wie schon oben angegeben, getrocknet. Der Ballon hatte eine Kapazität von 1836,52 cm^3 und wurde in der Nähe von London, bei einem Drucke, der von 1 Atm. wenig abwich, gefüllt. Die unkorrigierten Gewichte des Sauerstoffs betrugen:

Methode:	Zahl der Versuche	Sauerstoff in g
Chlorate a)	5	2,6269
b)	5	2,6269
Permanganat	3	2,6271
Elektrolyse a)	1	2,6271
b)	2	2,6272
	Mittelwert	2,62704
Korrektion für das Zusammendrücken		+ 0,00056
	Korrigiertes Gewicht	2,62760

Als Gewicht eines Liters in der geographischen Breite von Paris und auf Meeresniveau leitet Rayleigh ab den Wert LO (Paris) = 1,42952 g. Um auch in dieser Beziehung eine Einigkeit zu erreichen, befolgt man allgemein den Vorschlag von Morley und bezeichnet als Dichte eines Gases das Gewicht eines Normalliters des Gases bei 0° Temperatur, 760 mm Druck, reduziert auf das Meeresniveau (Höhe = 0 m) und die geographische Breite (λ) von 45°. Zu diesem Zwecke muß man den von Rayleigh angegebenen Wert mit 1,00033 (oder, nach Morley mit 1,000316) dividieren. Das Ge-

wicht des Normalliters Sauerstoff ist dann L = 1,42905 (oder, mit dem Morleyschen Faktor L = 1,42906). Das Verhältnis der Dichten der beiden Gase ist H : O = 1 : 15,8818 — wie oben in 6.

8. Morley[55]), 1895. Es ist eine ungemein schwierige Aufgabe, einen Auszug aus dieser großartigen Arbeit zu geben, ohne dem Verfasser unrecht zu tun. Welche Schwierigkeiten Morley zu überwinden hatte, haben wir schon in der ersten Abteilung dieses Artikels, bei Besprechung der von ihm ausgeführten Versuche über die Synthese des Wassers, angedeutet.

Wir können von den zahlreichen Einzelheiten der Versuche, sowie von den angewandten Korrektionen nur einige andeuten und empfehlen jedem Physiko-Chemiker das eingehende Studium dieser Arbeit, wobei wir hoffen, daß ihm dasselbe einen gleichen geistigen Genuß bringen wird, wie uns. Der erste Teil handelt von der Bestimmung der Dichte des Sauerstoffgases. Die von Morley benutzten neun Glasballons hatten einen Fassungsraum von 8793,9—21557,8 cm^3. Sie wurden in der Luft gewogen und ihr Gewicht betrug sämtlich zwischen 1000—1200 g. Da die letztere Zahl die Maximalleistung der benutzten schönen Wage betrug, konnte das innere Volum der Ballons nicht durch direktes Wägen des mit Wasser gefüllten Ballons bestimmt werden, sondern der Ballon wurde zuerst leer und zweckmäßig beschwert hydrostatisch gewogen und dann wurde er mit Wasser gefüllt und wieder hydrostatisch, in einen großen Trog mit Wasser getaucht, gewogen. In dieser Weise wurde das äußere Volum und der feste Inhalt des Ballons ermittelt und nach Anbringung aller Korrektionen ergab sich der Fassungsraum in cm^3. Dann wurde für jeden der neun Ballons die Kompression bestimmt, welche sie durch den äußeren Druck der Luft beim Evakuieren erleiden. Die Methode war einwandfrei, da die Ballons beim Evakuieren kein Wasser enthielten. Der Betrag der Kompression variierte, für eine Änderung des äußeren Druckes um 76 cm, zwischen 1,30—8,07 cm^3, und dieser Wert hängt nicht nur von dem Volum des Glasballons, sondern auch von der Dicke seiner Wände ab.

Die Wägung geschah in der Weise, daß jeder Glasballon gegen einen zweiten Ballon als Tara gewogen wurde, dessen Gewicht nahezu gleich und dessen Volum gleich dem des evakuierten Ballons war. Dann wurden für jeden Ballon zwei kleine Hilfskölbchen von Glas angefertigt, deren Gewicht im Vakuum gleich war, deren Volum aber voneinander um das gleiche Volum, wie die Kompression des Ballons, differierte. Wurde nun der mit Gas gefüllte Versuchsballon gegen seine luftleere Tara gewogen, so wurde dem Versuchsballon das kleinere Hilfskölbchen beigefügt und dem leeren Taraballon das größere. Die scheinbare Differenz des Versuchsballons und des Taraballons war jetzt gleich der wahren Differenz, ausgedrückt durch die Messinggewichte in der Luft.

Zunächst wurde der Glasballon mit einer Toeplerpumpe, welche ein 20-Litergefäß auf 0,0015 mm leicht evakuierte, ausgepumpt, aber nur auf etwa das 10—20 fache des Druckes der Quecksilberdämpfe, um ein Hineinströmen des Quecksilberdampfes in den Ballon infolge eines Gegenstromes aus demselben in die Pumpe möglichst zu verhindern.

Bemerkung. Dies ist der schwächste Punkt der ganzen Arbeit von Morley. Nach seinen neuesten Bestimmungen[55a]) beträgt die Tension der Quecksilberdämpfe bei 0^0 = 0,0004 mm; bei 10^0 = 0,0008 mm und bei 20^0 = 0,0015 mm. Guye[55b]) nimmt an, daß etwas Quecksilberdampf in

Morleys Versuchsballons eingedrungen ist und daß z. B. das Resultat der ersten zwei Wasserstoffserien (siehe weiter unten) um etwa $^2/_{10000}$ korrigiert werden muß, doch dies ist noch unzureichend, um die völlige Übereinstimmung der korrigierten Zahlen mit den Resultaten der übrigen Reihen herbeizuführen. Offenbar konnte in den Glasballons desto mehr Quecksilberdampf kondensiert werden, je niedriger ihre Temperatur im Vergleich mit der Temperatur der Quecksilberpumpe war und je länger die Operation des Evakuierens dauerte. Diese Temperatur betrug bei den einzelnen Serien:
für Sauerstoff: I. 15,8—19,5^0; II. 13,5^0; III. 0^0,
für Wasserstoff: I. 13,6—21,5^0; II. 0^0. (III., IV., V. 0^0. Diese Versuchsreihen wurden nicht durch die Anwesenheit von Quecksilberdampf beeinflußt.)

Es ist zu bedauern, daß zur Zeit der Ausführung der Versuche von Morley die Anwendung der flüssigen Luft in Laboratorien noch nicht eingeführt war, denn bei ihrer Anwendung hätte Morley die genannte Fehlerquelle vermeiden können.

Morley selbst glaubt, daß der durch die Anwesenheit der Quecksilberdämpfe veranlaßte Fehler vernachlässigt werden kann, denn sonst würde der beim Sauerstoff begangene Fehler beim Wasserstoff 16 mal so viel betragen haben. Da es ihm aber in den Serien III, IV und V gelungen ist, die Dichte des Wasserstoffs nach einer Methode zu bestimmen, in welcher die Anwesenheit der Quecksilberdämpfe völlig vermieden wurde und dieser Fehler nicht mehr als etwa $^1/_{1000}$ der Dichte des Wasserstoffs betrug, so kann er beim Sauerstoff nicht mehr als $^1/_{10000}$—$^1/_{20000}$ betragen.

a) Bestimmung der Gasdichte des Sauerstoffs.

α) Erste Versuchsreihe. Der benutzte Sauerstoff wurde aus Kaliumchlorat dargestellt. Er passierte eine lange Röhre mit fein verteiltem Silber, die zur Rotglut erhitzt wurde, um das Chlor zu absorbieren, dann lange horizontale U-Röhren mit Kalilauge, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd. Bei der Analyse des Sauerstoffs zeigte sich, daß er höchstens $^1/_{12000}$, mindestens $^5/_{1000000}$, im Mittel $^1/_{30000}$ Stickstoff enthielt, also eine verschwindende Menge. Das Gas wurde in den evakuierten Kolben geleitet, der in einem „Außengefäß" eines Kalorimeters stand. Dort wurde seine Temperatur mit höchst genauen Thermometern gemessen und zur Messung des Druckes des Gases stand der Ballon mit einem sinnreich konstruierten Manobarometer in Verbindung. Der Druck des mit dem Manobarometer verbundenen und ein Instrument bildenden, ebenfalls ganz ins Wasser getauchten Barometers wurde mit einem Kathetometer auf einer vor ihm befindlichen Glasskala mit einer Genauigkeit von 0,01 mm abgelesen.

Obwohl die Glasskala mit einem „Normalmeter" verglichen wurde, so zeigte es sich nach Schluß der Untersuchung, beim Vergleich mit einem internationalen Prototyp, daß dieses „Normalmeter" um $^1/_{30000}$, das ist um 33 μ, zu kurz war. Dies hatte zur Folge, daß die gefundenen Werte für die Gasdichten, welche die Gewichte eines Normalliters Sauerstoff oder Wasserstoff bei 0^0, 760 mm, auf Meeresniveau und unter 45^0 geogr. Breite ausdrücken sollten, um $^1/_{30000}$ ihres Wertes vergrößert werden mußten.*) Das sind die korrigierten Werte der „Dichten".

*) Der absolute Betrag dieser Korrektion beträgt bei der Dichte des Sauerstoffs 0,00004—0,00005 g bei der Dichte des Wasserstoffs 0,000003 g per Liter Gas.

Als Resultat der ersten Versuchsreihe, bei welcher die Temperatur des Gases 15,8—19,5° und der Druck 734,2—774,7 mm betrug, wurden für die Dichte neun Werte erhalten, welche zwischen d O = 1,42838 und 1,42883 schwanken. Der korrigierte Mittelwert ist

$$d\,O = 1{,}42879\,g \pm 0{,}000034\,g.$$

β) In der zweiten Versuchsreihe wurde die Temperatur des Gases und besonders der äußere Druck, der sich sehr rasch ändert und im Momente des Verschließens des Hahnes des Glasballons rasch und genau abgelesen werden muß, nicht bestimmt, sondern mit Hilfe eines Differentialmanometers mit einem Wasserstoffvolum verglichen, welches bei 0° und unter einem bestimmten Druck in einem 16-Literkolben eingeschlossen worden war, also nach einer Kompensationsmethode. Der leere und der das Sauerstoffgas enthaltende Glasballon wurden nach der Methode von Gauß gewogen, das ist in der Weise daß zuerst der Versuchsballon links, der Taraballon rechts gewogen wurde und dann wurden sie mittels einer sinnreichen Vorrichtung gegeneinander ausgetauscht.

Als Resultat der zweiten Versuchsreihe, wurden bei einer Temperatur von etwa 13,5° in 15 Versuchen Werte für die Dichte erhalten, die zwischen d O = 1,42851 und 1,42952 schwankten. Das korrigierte Mittel beträgt:

$$d\,O = 1{,}42887\,g \pm 0{,}000048\,g.$$

γ) In der dritten Versuchsreihe wurden die Kolben mit schmelzendem Eis umgeben und der Druck des in ihnen befindlichen Sauerstoffs wurde in der Weise gemessen, daß der Glasballon mit dem Manobarometer in Verbindung stand. Das Sauerstoffgas wurde entweder aus dem Chlorat, oder aber auch durch Elektrolyse bereitet. Es wurden 17 Versuche ausgeführt und die als Resultat dieser dritten Reihe für die Dichte erhaltenen Werte schwanken zwischen d O = 1,42849 und 1,42957. Das korrigierte Mittel beträgt:

$$d\,O = 1{,}42917\,g \pm 0{,}000048\,g.$$

Morley hält das Resultat der letzten Reihe für verläßlicher, als das einen kleineren wahrscheinlichen Fehler besitzende Resultat der ersten Reihe und indem er dem Resultat der dritten Reihe ein doppeltes „Gewicht" gibt, erhält er als endgültigen Mittelwert:

$$d\,O = 1{,}42900\,g \pm 0{,}000034\,g.$$

b) Bestimmung der Gasdichte des Wasserstoffs.

In allen hier angeführten Versuchen wurde der Wasserstoff durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das Gas wurde durch Kalilauge gewaschen, dann über glühendes Kupfer geleitet und in meterlangen Röhren durch festes Kalihydrat und durch Phosphorpentoxyd getrocknet.

α) In der ersten Versuchsreihe wurde der Wasserstoff in einigen Fällen direkt in die evakuierten Glasballons eingeleitet und gewogen, in den anderen Fällen wurde er zuerst von Palladiumfolie okkludiert und dann aus derselben in die Ballons ausgetrieben. Der benutzte Wasserstoff wurde in einer sehr sinnreichen Weise auf seine Reinheit geprüft.

In einem Liter des Gases wurden nur einige Tausendstel oder Hundertstel eines cm^3 an Stickstoff nachgewiesen und die infolge dieser Verunreinigung anzubringende Korrektion für den Dichtewert des Wasserstoffs beträgt nur —0,000006 bis —0,000057 g.

Die Temperatur des Wasserstoffs betrug in dieser Reihe 13,6—21,5°,

der Druck 730,96—783,33 und auch in den übrigen Einzelheiten entsprach diese Reihe der ersten Reihe beim Sauerstoff, mit der sie auch gleichzeitig ausgeführt wurde. Als Resultat der ersten Versuchsreihe wurden 15 Werte erhalten, die zwischen $dH = 0{,}089846$ und $0{,}089993$ schwanken. Der korrigierte Mittelwert beträgt:

$$dH = 0{,}089938\,g \pm 0{,}000007\,g.$$

β) Zweite Versuchsreihe. In den evakuierten Glasballon von 8,7 bis 20,0 l Inhalt wurde der durch Erhitzen des Palladiums, in welchem er sich im okkludierten Zustande befand, erhaltene Wasserstoff, nachdem der Ballon durch einen Teil des Wasserstoffgases ausgespült und dann wieder evakuiert worden war, eingeleitet. Das Gewicht betrug zwischen 0,8—1,8 g. Der Glasballon befand sich im schmelzenden Eis, der Druck des Gases wurde mit Hilfe des Manobarometers abgelesen und betrug 711,6—781,43 mm. Alle übrigen Anordnungen entsprachen der dritten Versuchsreihe beim Sauerstoff. Als Resultat der zweiten Versuchsreihe wurden 19 Versuchen entsprechende Werte erhalten, die zwischen $dH = 0{,}089869—0{,}090144$ schwankten. Der korrigierte Mittelwert beträgt: $dH = 0{,}089970\,g \pm 0{,}000011\,g$.

In den übrigen Versuchsreihen arbeitete Morley nach einer neuen Methode. Das Gewicht des Wasserstoffs wurde nicht in den zu wägenden Glasballons bestimmt, sondern in der Weise, daß der Wasserstoff im Palladium okkludiert gewogen wurde, dann wurde das Gas in drei zusammenhängende, im ganzen 42,2 l fassende Glasballons ausgetrieben und sein Gewicht in sinnreicher Weise aus dem Gewichtsverlust des das Palladium enthaltenden Rohres bestimmt. Das Gewicht des Wasserstoffs betrug ca. 3,7 g. Die drei Glasballons befanden sich im schmelzenden Eis. Diese Methode besitzt, im Vergleich mit den in den vorigen zwei Versuchsreihen angewandten Methoden den Vorteil, daß eine eventuelle Verunreinigung des Gases mit Quecksilberdämpfen (siehe oben) auf die Dichtewerte des Wasserstoffs gar keinen Einfluß hat, d. h. das Volum des Wasserstoffs kann nicht um die Menge des Quecksilberdampfes schwerer gefunden werden. Aus dem Gewicht des Wasserstoffs und dem Volum der drei Gasballons wurde nach Anbringung geistreicher Korrektionen für die Mengen des Gases, das sich in den Verbindungsteilen der Apparate befand, und nachdem noch das Gas mit Rücksicht auf den Druck, unter dem es sich befand und der zwischen 603,07—750,64 betrug, auf den Normaldruck reduziert wurde, seine Dichte berechnet. Um einzelne Apparatenteile gegeneinander gasdicht abzuschließen, ließ Morley in den Verbindungsröhren Tropfen von Woodschem Metall erstarren. Glashähne sind für genaue Arbeiten dieser Art nach Morley unzuverlässig und sind nur als ein zur Regulierung des Gasstromes dienender Apparat anzusehen!

Die Resultate der einzelnen Versuchsreihen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

	Zahl der Versuche	dH Minimum	dH Maximum
Vorläufige Reihe	5	0,089881	0,089946
Dritte Reihe	8	0,089856	0,089912
Vierte Reihe	6	[0,089777]	[0,089972]
Nach Verwerfen der obigen zwei extremen Resultate		0,089846	0,089916

Das korrigierte Mittel der letzten zwei Versuchsreihen ist

Dritte Reihe . . . $dH = 0{,}089886\,g \pm 0{,}0000049\,g$,

Vierte Reihe . . . $dH = 0{,}089880\,g \pm 0{,}0000088\,g$.

Die fünfte, letzte Versuchsreihe wurde mit einem Apparat ausgeführt, der dem in den vorigen zwei Reihen benutzten im Prinzip gleich war, aber eine Reihe von Verbesserungen enthielt, die eine Undichtigkeit vollkommen ausschlossen, solange etwas nicht zerbrach. Mit diesem Apparate wurden 11 Versuche ausgeführt und für die Dichte zwischen dH = 0,089830—0,089883 schwankende Werte gefunden. Die Maximalabweichung beträgt demnach nur $^{5}/_{10000}$. Der korrigierte Mittelwert beträgt:

$$dH = 0{,}089866\,g \pm 0{,}0000034\,g.$$

Die Resultate der einzelnen Versuchsreihen ergaben als Gewicht eines Normalliters Wasserstoff (reduziert auf normalen Druck und Temperatur und auf das Meeresniveau bei 45° geogr. Breite) folgende Werte:

Erste Reihe . . .	dH = 0,089938 g,
Zweite Reihe . .	dH = 0,089970 g,
Dritte Reihe . .	dH = 0,089886 g ± 0,0000049 g,
Vierte Reihe . .	dH = 0,089880 g ± 0,0000088 g,
Fünfte Reihe . .	dH = 0,089866 g ± 0,0000034 g.

Morley hält den in den ersten zwei Versuchsreihen erhaltenen Wasserstoff für zu schwer und nimmt an, daß dies dem Eintritt der Quecksilberdämpfe in die Versuchsballons zuzuschreiben ist. Die übrigen drei Reihen sind frei von diesem Fehler. Ihr Mittelwert ist der endgültige Wert:

$$dH = 0{,}089873\,g \pm 0{,}0000027\,g.$$

Clarke zeigt, daß das Mittel aller Reihen dH = 0,089897 beträgt.

c) Volumetrische Zusammensetzung des Wassers.

Die Arbeit Morleys brachte zunächst die genaue Bestimmung der Dichte des Sauerstoffs und des Wasserstoffs als wichtiger Naturkonstanten. Um aber das Verhältnis ihrer Atomgewichte zu bestimmen, mußte man das Volumenverhältnis kennen, in welchem sich die beiden Gase zu Wasser verbinden. Dieses Volumverhältnis ist durch 2 Vol. H : 1 Vol. O nur annähernd ausgedrückt, da das Gesetz von Avogadro ein Grenzgesetz ist, also nur für ein ideales Gas gilt, aber die beiden Gase weichen bei normalem Druck und Temperatur in verschiedener Weise von den beiden Gasgesetzen ab. Das Verhältnis wurde von Morley nach eudiometrischen Methoden bestimmt, die zum Teil schon im Jahre 1891 beschrieben wurden.[61])

Es ist ungemein schwer, von den auf 15 großen Folioseiten beschriebenen, sinnreich konstruierten Apparaten und der Ausführung der Methoden hier mehr als ein dürftiges Bild zu geben.

Schon Scott[56]) fand 1893, daß sich bei 0° 2,00285 Vol. Wasserstoff mit einem Vol. Sauerstoff verbinden und Leduc[57]) fand 1892 das Verhältnis 2,0037 Vol.

Zunächst versuchte Morley 30 l Wasserstoff mit 15 l Sauerstoff, die in großen Glasballons bei 0° gemessen wurden, zu Wasser zu verbinden und das Gasresiduum zu analysieren, aber es wurde ihm leider unmöglich, diese Versuche ohne jegliche Mithilfe auszuführen. Das von Morley endlich angewandte Verfahren bestand in dem folgenden.

In einem Voltameter, dessen Gewicht und dessen Volum genau bestimmt werden konnte, wurde eine wäßrige Lösung von aus Natriummetall bereitetem Natronhydrat elektrolysiert. Das Gewicht des Knallgases ergab sich aus dem zweckmäßig reduzierten Gewichtsverlust des Voltameters. Das Volum des

Knallgases wurde in der Weise gemessen, daß das Gas, wie in den letzten drei Versuchsreihen bei der Bestimmung der Dichte des Wasserstoffs, in drei zusammenhängende Glasballons geleitet wurde, deren Volum bei 0^0 43,26 l betrug und die vor dem Einleiten des Gases evakuiert wurden.

Nach der Ermittelung des Volums des Gases bei 0^0 und einem Drucke, der zwischen 746,16—772,17 betrug, wurde ein Teil des Gases aus den Glasballons ausgepumpt und in mehreren Portionen in ein Eudiometer von 3,2 l Fassungsraum eingeleitet, in welchem das Knallgas ohne Berührung mit Quecksilber explodiert werden konnte. Es gelang 800 cm^3 des bei 0^0 und 760 mm gemessenen Knallgases bei vermindertem Druck auf einmal zur Explosion zu bringen. Der Gasrückstand wurde dann im Bunsenschen Eudiometer analysiert.

Morley fand in dem bei 0^0 dargestellten Knallgas regelmäßig einen kleinen Überschuß von Wasserstoff. Als jedoch, um das Gleichgewicht zu studieren, das Voltameter auf etwa 20^0 erwärmt wurde, zeigte sich, daß das Knallgas jetzt einen Überschuß von Sauerstoff enthielt. Die Menge des zur Analyse entnommenen Knallgases wurde aus der Druckverminderung des Wasserstoffgases in den Glasballons berechnet. Der Überschuß an Wasserstoff im bei 0^0 dargestellten Knallgase betrug, wie Morley durch 10 Versuche ermittelte, 0,000293 Vol.

Die Korrektion, welche an dem Verhältnis des Wasserstoffs zum Sauerstoff in dem Gasgemisch (dem Knallgas) angewandt werden muß, um das Volumverhältnis der Gase, die sich ohne Rückstand verbinden, auszudrücken, beträgt demnach —0,00088.

Das Resultat der zehn ausgeführten Versuche ergab, daß das Gewicht eines Normalliters des erhaltenen Knallgases beträgt, korrigiert um $^1/_{30000}$: $d\,H_2 + O = 0{,}535510\,g \pm 0{,}000010\,g$ (Min. = 0,535434 g, Max. = 0,535584 g unkorrigiert).

In einer hier nicht wiederzugebenden Berechnung, wobei von der nur eine geringe Genauigkeit versprechenden van der Waalsschen Gleichung ausgegangen wird und die Data von A (für O_2) und a (für H_2) aus den Versuchen von Amagat entnommen werden, leitet Morley eine Korrektur der Abweichung des Knallgases von dem Boyleschen Gesetz ab und findet für die Dichten $dO = 1{,}42900$ g; $dH = 0{,}089873$ g und d Knallgas = 0,535510 g, daß das letztere die Gase in dem Verhältnis $H:O = 2{,}00357:1$ enthält. Von dieser Zahl ist der Wasserstoffüberschuß von 0,00088 abzuziehen und es bleibt das Verhältnis der sich verbindenden Volume:

$$H:O = \mathbf{2{,}00269}:1.$$

Aus dem Volumverhältnis und der Dichte des Sauerstoffs und des Wasserstoffs berechnet man das Verhältnis ihrer Atomgewichte

$$dO : 2{,}00269 \times dH = O : 2 \text{ und}$$

$$O = \frac{1{,}42900 \times 2}{2{,}00269 \times 0{,}089873} = 15{,}8789.$$

Das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs ist dann: $H:O = \mathbf{1{,}00763}:16 = 1:15{,}8789.$

Nimmt man für das Volumverhältnis die noch etwas besser korrigierte Zahl 2,00274 an, so wird das Verhältnis der Atomgewichte:

$$H:O = \mathbf{1{,}00765}:16 = 1:15{,}8785.$$

Es erübrigt noch die von anderen Beobachtern als Morley gefundenen Data kurz zu betrachten.

Scott[58]) fand für das Kombinations-Volumverhältnis des Wasserstoffs und des Sauerstoffs im Jahre 1887 den Wert 1,994:1, im Jahre 1888 aber[59]) 1,9962—1,998:1 und später noch 1,995—2,001:1, woraus man sieht, wie schwer sich dieses Verhältnis genau ermitteln läßt. Im Jahre 1893 fand Scott[60]) mit verfeinerten Mitteln 2,00245 (2,0017—2,0030).

Auch Morley fand nicht sofort den richtigen Wert, denn aus seinen 1891 publizierten Versuchen[61]) ergibt sich das Verhältnis 2,00023 Vol. Leduc[57]) fand 1892 den nicht einwandfreien Wert 2,0037 Vol.

Morley zitiert am Schlusse seiner großen Abhandlung eine von Rayleigh gegebene Zusammenstellung der für das auf die Breite von Paris reduzierte Gewicht eines Liters der beiden Gase erhaltenen Werte, der wir noch die auf Paris reduzierten Data von Morley hinzufügen.

Gewicht eines Liters (Paris):	Sauerstoff g	Wasserstoff g
Regnault 1847 unkorr.	1,42980	0,08958
Korrigiert von Crafts	1,43011	0,08988
Von Jolly 1880.	1,42939	
Korrigiert	1,42971	
Leduc 1891	1,42910	0,08985
Rayleigh 1893.	1,42952	0,09001
Morley 1895	1,42945	0,089901

Unter Ausschluß der unkorrigierten Data und der Data von Morley ergibt sich aus diesen Daten das Verhältnis der Dichten:

$$dH:dO = 1:15,9005$$

Morley allein findet $dH:dO = 1:15,9002$.

Mit Morleys Volumenwert 2,00269 erhält man für das Verhältnis der Atomgewichte einen Wert, der sich mit dem von Morley erhaltenen nahezu deckt. Eine andere vollständige Berechnung aus diesen und weiteren ähnlichen Daten folgt weiter unten.

Um aus den für die Dichte von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas von anderen Beobachtern, als Morley erhaltenen Daten das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs abzuleiten, müssen wir noch die Resultate einiger späteren Arbeiten über diesen Gegenstand anführen.

9. Jul. Thomsen[62]), 1896. In seiner früheren Arbeit aus dem Jahre 1895, die unter den gravimetrischen Versuchen, oben sub 22 zitiert wurde, bestimmte Thomsen das Gewicht des einem Gramm Aluminium äquivalenten Wasserstoffs und Sauerstoffs. In der gegenwärtigen Arbeit bestimmte er das diesem Gewicht entsprechende Volum der beiden Gase. Das Volum der beiden Gase wurde durch das Gewicht des Wassers bestimmt, welches aus einem Apparat, in den die Gase geleitet wurden, verdrängt wurde, unter Berücksichtigung aller Korrektionen.

Acht Versuche zeigten, daß 1 g Aluminium 1242,60—1243,14 cm^3 Wasserstoff entsprechen, im Mittel 1242,89 cm^3, deren Gewicht, nach der früheren Untersuchung, 0,11190 g beträgt. Das Gewicht eines Normalliters ($H = 0$, $\lambda = 45^0$) ist $dH = 0,089947\,g \pm 0,000012\,g$.

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen einer Mischung von 4 Teilen geschmolzenem Kaliumchlorat, 3 Teilen kompaktem Eisenoxyd und 3 Teilen porösem Eisenoxyd dargestellt und der Gewichtsverlust des ein bestimmtes

Volum Sauerstoffgas liefernden Apparates bestimmt. In 10 Versuchen verdrängten 1,9238—2,3932 g Sauerstoff 1477,85—1786,89 g Wasser, so daß 1 g Sauerstoff 699,00—699,23 cm^3 im Mittel 699,10 cm^3 einnimmt. Das Gewicht eines Normalliters Sauerstoff beträgt demnach: dO = 1,42906 g ± 0,00004 g.

Aus den beiden Dichtewerten ergibt sich das Verhältnis der Gewichte gleicher Volume: dH : dO = 1 : 15,8878.

10. Leduc[63]), 1898, bestimmte die auf Luft als Einheit bezogene Dichte des Sauerstoffs zu d = 1,10523. Aus dieser Angabe berechnet Guye[64]), 1907, das Gewicht des Normalliters Sauerstoff zu: dO = 1,42876.

11. Jaquerod und Pintza[65]), 1904, führten im Laboratorium von Guye die Bestimmung der Dichte des Sauerstoffs mit Hilfe eines Volumeters von 3,5 l Inhalt aus. Als Mittel von fünf Versuchen fanden sie das Gewicht eines Normalliters Sauerstoff zu: dO = 1,4292.

12. Gray[66]), 1905, führte bei Gelegenheit seiner Dichtebestimmungen des Stickoxyds sechs Dichtebestimmungen des durch Erhitzen von Kaliumpermanganat dargestellten Sauerstoffs aus, indem er das Gas in einem 267,388 cm^3 fassenden Ballon wog.

Das Gewicht eines Normalliters Sauerstoff berechnet Guye[67]) aus Grays Daten zu: dO = 1,42896.

Um auch aus den zuletzt angeführten drei Daten für die Gasdichte des Sauerstoffs das Verhältnis der Gewichte gleicher Volume Wasserstoff und Sauerstoff berechnen zu können, haben wir sie mit dem Morleyschen Werte für die Dichte des Wasserstoffgases kombiniert. Es ergibt sich das folgende Verhältnis der Gewichte gleicher Volume:

Leduc 1898	dH : dO = 1 : 15,898
Jaquerod und Pintza 1904 .	dH : dO = 1 : 15,902
Gray 1905	dH : dO = 1 : 15,900

Um nun aus allen gefundenen Verhältnissen der Gewichte der gleichen Volume Wasserstoff und Sauerstoff das Verhältnis ihrer Atomgewichte abzuleiten, wollen wir, im Gegensatz zu dem bisher stets befolgten Plane, aus jeder individuellen Bestimmung einen Atomgewichtswert abzuleiten, alle gefundenen Data summarisch behandeln, natürlich mit Ausschluß der aus der Arbeit von Morley erhaltenen Data, aus der wir das Atomgewichtsverhältnis für sich berechnet haben. Denn nur die Data Morleys ergeben einen (bis auf weiteres gültigen) definitiven Wert — die Data der übrigen Beobachter zusammen genommen können nur einen bestätigenden, historischen Wert haben. Aus diesem Grunde haben wir aus ihnen auch nur ein einfaches, arithmetisches Mittel gezogen.

	dH : dO
Dumas u. Boussingault 1841, korr. Crafts .	1 : 15,9015
Regnault 1845, korr. Crafts.	1 : 15,9105
Rayleigh 1888	1 : 15,884
Cooke 1889	1 : 15,890
Leduc 1891	1 : 15,905
Rayleigh 1892, 1893	1 : 15,882
Thomsen 1896	1 : 15,8878
Leduc 1898	1 : 15,898
Jaquerod u. Pintza 1904	1 : 15,902
Gray 1905	1 : 15,900
Mittelwert	15,8961

Um aus diesem Mittelwert das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs abzuleiten, müssen wir sie mit Rücksicht auf das Volumverhältnis umrechnen, in welchem sich die zwei Gase H_2 und O_2 verbinden. Da die meisten der angeführten Dichtebestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurden, so werden wir, dem Beispiele von Morley folgend, den Mittelwert nicht mit seiner, für 0° gültigen Verhältniszahl 2,00269, sondern mit der von Scott für gewöhnliche Temperatur bestimmten Volumverhältniszahl 2,00245 umrechnen oder korrigieren. Wir haben

$$dO : 2{,}00245 \times dH = O : 2 \text{ und}$$

$$O = \frac{15{,}8961 \times 2}{2{,}00245} = 15{,}8767.$$

Das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs ist dann:

$$H : O = \mathbf{1{,}00777} : 16 = 1 : 15{,}8767.$$

Berechnung des Atomgewichtes des Wasserstoffs aus der Gasdichte des Wasserstoffs.

Die Methoden, die diesen Berechnungen zugrunde liegen, sind bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Stickstoffs (Bd. III, 3, S. 22 ff.) eingehend besprochen worden. Sie haben alle den Zweck, die Abweichungen der Gase von den idealen Gasgesetzen in Rechnung zu ziehen und ihr wahres Molekulargewicht zu berechnen, wobei dasjenige des Sauerstoffs als Basis zu $O_2 = 32$ gesetzt wird.

a) Nach der Methode der Reduktion der kritischen Konstanten auf 0° und 1 Atm. erhielt Guye[68]) 1905 das Molekulargewicht des Wasserstoffs zu 2,00153. Daraus ergibt sich das Verhältnis der Atomgewichte:

$$H : O = \mathbf{1{,}00765} : 16.$$

b) Nach der Methode der Grenzdichten leitete D. Berthelot[69]) 1898 das folgende Verhältnis der Atomgewichte ab:

$$H : O = \mathbf{1{,}0074} : 16.$$

Lord Rayleigh[70]), 1905, leitet aus seinen Untersuchungen beim Atmosphärendruck das Molekulargewicht zu $H_2 = 2{,}0149$ und bei äußerst geringem Druck zu $H_2 = 2{,}0173$ ab. Daraus folgt das Verhältnis der Atomgewichte:

$$H : O = 1{,}00745 : 16 \text{ und}$$

$$H : O = \mathbf{1{,}0086} : 16.$$

Er bemerkt aber, daß diese Zahlen für Wasserstoff wahrscheinlich vielleicht um ein Tausendstel zu hoch sind und zeigt auch, aus welchen Gründen.

Neuerdings, Mai 1907, zeigte Guye[71]), daß die Methode der Grenzdichten, was den Wasserstoff anbelangt, übereinstimmt mit dem Atomgewicht:

$$\mathbf{H = 1{,}0076.}$$

c) Nach der Methode der Molekularvolume leitet Leduc 1898 das Atomgewicht des Wasserstoffs zu:

$$\mathbf{H = 1{,}0076} \text{ ab.}$$

Die zuletzt angewandten Methoden sind bis jetzt nicht so genau, um mit den von Morley angewandten wetteifern zu können, aber die erhaltenen Data können als eine Bestätigung der Morleyschen Data angesehen werden.

Übersicht.

Erste Abteilung. Gravimetrische Methoden, Synthesen des Wassers. (Dynamische Methoden.)

Name	Jahr	Verhältnis*)	Verhältnis H : O = 1 : x	Atomgewicht des Wasserstoffs, O = 16
Monge, Lavoisier, Meusnier . . .	1788	Vol. u. Gew. $H_2:O$	13,22	—
Fourcroy, Vauquelin, Séguin .	1791	Volum und Gewicht $H_2:O:H_2O$	12,34	—
Dalton	1803	Vol. u. Gew. $H_2:O$	11	1
„	1808	„	14	1
Wollaston . . .	1814	„	15,09	1,06
Berzelius und Dulong . .	1819	$(CuO - O):H_2O$	16,03	0,9984
		korrigiert auf das Vakuum	15,894	1,0067*
Dumas	1842	$(CuO - O):H_2O$	15,958	1,0026
		korrigiert	15,988	1,00012
		Dumas nimmt an	16	1
Erdmann und Marchand . .	1842	$(CuO - O):H_2O$ a)	15,938	1,0039
		„ b)	16,015	0,9993
		E. und M. nehmen an	16	1
Stas	1860	$Ag:AgNO_3:NH_4Cl$	15,924	1,005
„	1865	dto. usw. (siehe 9)	15,96	1,0025
Thomsen	1870	$(CuO - O):H_2O$ und Gasdichten	15,91	1,0057
Stas	1882	$Ag:NH_4Cl$ u. NH_4Br	15,8848	1,00725
		ber. mit Ag = 107,88	15,793	1,0131
Ostwald	1884	leitet aus allen bisher aufgeführten Versuchen ab	16	1
van der Plaats. .	1886	Vol. H_2 : Gew. H_2O	15,95	1,003
Cooke u. Richards	1887	$(CuO - O):H_2:H_2O$	15,869	1,0083
„ „ „	1888	korr. Mendelejew-Brauner	15,879	1,00762**
Keiser	1887	$H_2:H_2O$ vorl. Versuche	15,864	1,0086
	1888	$H_2:H_2O$ defin. Versuche	15,951	1,0031
Rayleigh	1889	$H_2:O$ (? siehe 15)	15,89	1,0069*
Noyes . . .	1889—90	$(CuO - O):H_2O$	15,897	1,0065*
Dittmar und Henderson . . .	1892	$(CuO - O):H_2O$ a)	15,865	1,0085*
		„ b)	15,865	1,0085*
Leduc	1892	$(CuO - O):H_2O$	15,881	1,0075*
Morley	1895	$H_2:O:H_2O$	15,879	1,00762**
Thomsen	1895	$H_2:O$ (indirekt)	15,869	1,0083*
Keiser	1898	$H_2:O:H_2O$	15,880	1,0076**

*) So bezeichnen wir der Kürze halber das experimentell bestimmte Verhältnis, aus welchem das Atomgewicht abgeleitet wurde.

Zweite Abteilung. Physikalisch-chemische (statische Methoden) und gasvolumetrische Methoden.

Name	Jahr		Verhältnis $H:O = 1:x$	Atomgewicht des Wasserstoffs, $O = 16$
Dumas und Boussingault	1841	Verhältnis der Gasdichten des Wasserstoffgases und des Sauerstoffgases. Mittel aller Versuche: $dH:dO = 1:15,8961$. Korrigiert (umgerechnet) mit dem Volumverhältnis von Scott (für gew. Temp.) $2,00245 H + 1 O = H_2O$	Mittelwert: 15,8767	Mittelwert: 1,00777*
Korr. Crafts				
Regnault	1845			
Korr. Crafts				
Rayleigh	1888			
Cooke	1889			
Leduc	1891			
Rayleigh	1892 u. 3			
Thomsen	1896			
Leduc	1898			
Jaquerod u. Pintza	1904			
Gray	1905			
Morley	1895	Verhältnis der Gasdichten. Mittelwert: $dH:dO = 0,089873 : 1,42900$, umgerechnet mit dem Volumverhältnis von Morley (für 0°) $2,00269 H + 1 O = H_2O$.	15,8789	1,00763**
		Mit dem Volumverhältnis $2,00274 H + 1 O = H_2O$ berechnet man	15,8785	1,00765**
Berthelot	1898	Miteinander verglichene Gasdichten, reduziert nach 3 Methoden	—	1,0074*
Leduc	1898		—	1,0076*
Guye	1905		—	1,00765*
Rayleigh	1905		—	1,0086*

Wir haben die besten Werte mit **, die bestätigenden Werte mit * bezeichnet.

Schlußfolgerungen.

Den endgültigen Mittelwert für das Atomgewicht des Wasserstoffs leiten wir ausschließlich aus den von Morley nach dynamischen und statischen Methoden ausgeführten Versuchsreihen ab, welche übereinstimmend das Verhältnis der Atomgewichte $H:O = 1:15,879$ ergaben. Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Wasserstoffs:

$$\mathbf{H = 1,00762} \quad (I).$$

Was die Anzahl der Dezimalstellen in der Verhältniszahl 15,879 anbelangt, so gehen wir nicht weiter als Morley selbst, d. h. auf drei Dezimal-

stellen, denn weiter geht die Genauigkeit dieser Zahl wohl nicht*) und diese Zahl unterscheidet sich von dem aus Morleys drei Werten abgeleiteten Mittelwert: 15,8789 nur um 0,0001. Aber eine Änderung von +0,0001 in letzterer Zahl bedeutet eine Änderung im Atomgewicht des Wasserstoffs von nur +0,000006.

Guye und Mallet[72]) haben 1904 mit Hilfe der Vallierschen Korrektion aus den drei Versuchsreihen von Morley drei voneinander nur um 0,0003 abweichende Mittelwerte berechnet und finden als endgültiges Mittel das Verhältnis H:O = 1:15,8787 = 1,00764:16. Wir haben trotzdem den obigen Wert H = 1,00762 als Atomgewicht des Wasserstoffs beibehalten und allen unseren Berechnungen zugrunde gelegt, denn die letzte Dezimalstelle bleibt ohnehin auf einige, vielleicht sogar auf mehrere Einheiten unsicher und die Atomgewichte einiger anderer Elemente werden dadurch bei den eventuellen Berechnungen, bei denen das Atomgewicht des Wasserstoffs in Betracht kommt, nur wenig beeinflußt. Die internationale Atomgewichtskommission nahm seit 1899 H = 1,01 an. Seit dem Jahre 1903 setzt sie H = 1,008.

Nachtrag, Januar 1907. Soeben finde ich im Dezemberheft des Journ. Amer. Chem. Society 1907, S. 1717—1739 eine wichtige Arbeit von W. A. Noyes, „Über das Atomgewicht des Wasserstoffs", in welcher das Verhältnis H:O, welches unter allen Atomgewichtsverhältnissen das am schwierigsten zu bestimmende ist, von neuem bestimmt wird. Wir können hier nur die Hauptresultate dieser mühevollen, unter peinlichster Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Untersuchungen anführen. Das Prinzip der von Noyes angewandten Methode und des benutzten Apparats wurden schon oben sub 16 und 17 angegeben; in einem ähnlichen Apparat wurde auch diesmal der Wasserstoff durch den Sauerstoff des Kupferoxyds verbrannt und das Wasser sowohl im Apparat selbst, als außerhalb desselben gewogen. Es wurden fünf Versuchsreihen ausgeführt. Die erste Reihe, deren Resultate verworfen wurden, ergab zunächst H = 1,00819 — 1,00821, korrigiert 1,00782 — 1,00791. In der zweiten Reihe wurde der Wasserstoff sowohl im Palladium okkludiert, als auch im Verbrennungsapparat selbst gewogen. Für das Gewicht des vom Kupferoxyd okkludierten Wassers, ferner für den Wasserstoff im Kupfer, für die geringen Mengen Stickstoff und Kohlensäure usw. wurden Korrektionen angebracht. In sieben Versuchen wurde aus dem Verhältnis H:O das Atomgewicht **H = 1,00787** (1,00765 — 1,00800) und aus $H:H_2O$ das Atomgewicht **H = 1,00789** (1,00767 — 1,00799) gefunden. In der dritten Reihe wurde der elektrolytische Wasserstoff direkt im Apparat verbrannt. In fünf Versuchen wurde als Atomgewicht aus dem Verhältnis H:O der Wert **H = 1,00767** (1,00746 — 1,00784) und aus dem Verhältnis $H:H_2O$ der Wert **H = 1,00774** (1,00746 — 1,00803) gefunden. In der

*) Bei aller Bewunderung für die Genauigkeit der Morleyschen Zahl 15,879 können wir uns für die Diskussion der weiteren, vierten Dezimalstelle nicht erwärmen, denn aus den einzelnen Bestimmungsreihen der Dichte des Wasserstoffs, kombiniert mit dO = 1,42900, erhält man folgende Werte für das Verhältnis der Dichten des H und O und für das Verhältnis H:O

dH =	1) 0,089938	2) 0,089970	3) 0,089885	4) 0,089880	5) 0,089866
dH:dO =	1) 15,8887	2) 15,8831	3) 15,8979	4) 15,8990	5) 15,9014
H:O =	1) 15,8673	2) 15,8618	3) 15.8766	4) 15,8776	5) 15,8799.

Die letzten Verhältniszahlen schwanken zwischen 15,852—15,880 und die entsprechenden Werte für das Atomgewicht des Wasserstoffs schwanken zwischen H = 1,00756 und 1,00872.

vierten Versuchsreihe wurde der im Palladium okkludierte Wasserstoff direkt durch Überleiten des Sauerstoffs zu Wasser verbrannt. Ein Versuch dauerte sieben Tage. Nach Anbringung von sinnreichen Korrektionen wurde, aus acht Versuchen, als Atomgewicht abgeleitet: aus dem Verhältnis H:O der Wert **H = 1,00809** (1,00774 — 1,00825) und aus dem Verhältnis $H:H_2O$ der Wert **H = 1,00815** (1,00780 — 1,00839). In der fünften Reihe, wobei der Wasserstoff durch Elektrolyse von $Ba(OH)_2$ bereitet wurde, erhielt Noyes in fünf Versuchen aus dem Verhältnis H:O das Atomgewicht **H = 1,00786** (1,00776 — 1,00798) und aus $H:H_2O$ den Wert **H = 1,00788** (1,00779 bis 1,00806). Die Mittelwerte und die die „Unsicherheit" gut ausdrückenden mittleren Abweichungen vom Mittel der letzten vier Reihen betragen: II. **1,00788** + 0,00007; III. **1,00771** ± 0,00013; IV. **1,00812** ± 0,00013; V. **1,00787** ± 0,00008. Allgem. Mittel: **1,00789** + 0,00010. Noyes leitet als den wahrscheinlichsten Wert das Atomgewicht des Wasserstoffs **H = 1,00787** ab. Da er aber die nach einer einfacheren Methode ausgeführten und untereinander zum Teil besser übereinstimmenden Resultate von Morley (siehe 20) nicht für überwunden hält, so betrachtet Noyes als Atomgewicht des Wasserstoffs den Mittelwert aus seinen und Morleys Zahlen, d. i. **H = 1,00775**.

Wir bemerken, daß dieser neue Atomgewichtswert des Wasserstoffs als Grundlage einer neuen Atomgewichtstafel dienen soll und deshalb kommen wir darauf bei den modernen Werten der fundamentalen Atomgewichte nochmals zurück. Brauner.

1) Marignac, Bibl. Univ. Archives X, 5—27, 1883; Oeuvres Complètes II, 714.
2) Brauner, Chem. News **58**, 307, 1888.
3) Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 765, 1888.
4) Venable, Journ. of anal. Chemistry III, I, 1—14, 1888.
5) Brauner, Ber. **22**, 1186—1192, 1889. Die übrige Literatur dieses Gegenstandes findet man zusammengestellt in den Abhandlungen von Küster und von Brauner, Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 251 u. 256, 1897 und **26**, 186, 1901.
5a) Siehe Brauner, „On the Place of Hydrogen in the Periodic System" Chem. News **84**, 233, 1901.
6) Monge, Lavoisier, Meusnier, Crells Ann. I, 454, 1788.
7) Fourcroy, Vauquelin, Séguin, Ann. de chim. VIII—IX. Die beiden zuletzt angeführten Quellenangaben entnehme ich Sebelien, Beiträge zur Geschichte der Atomgewichte, Braunschweig, 1884, S. 115.
8) Wollaston, Phil. Trans. **104**, 20, 1814.
9) Berzelius und Dulong, Ann. chim. phys. [2] **15**, 386, 1820.
10) Clark, s. bei Clarke, Recalculation, p. 9.
11) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **8**, 189, 1843.
12) Sebelien, l. c. sub 7, p. 119.
13) Berzelius, z. B. Lehrbuch, 5. Aufl., 3. Bd., S. 1183; vgl. auch bei Sebelien, S. 120.
14) Melsens, s. bei Sebelien, S. 119.
15) Richards und Roggers, Amer. Chem. Journ. **15**, 567, 1893.
16) Erdmann und Marchand, Journ. prakt. Chem. **26**, 461, 1842.
17) Stas, Oeuvres Complètes I, 417.
18) Stas, Oeuvres Complètes I, 442.
19) Jul. Thomsen, Ber. **3**, 928, 1870.
20) Clarke, Recalculation, p. 13.
21) Stas, Oeuvres Complètes I, 812.
22) Brauner, l. c. sub 2.
23) van der Plaats, Ann. chim. phys. (6) **7**, 529, 1886.
24) Cooke und Richards, Proc. Amer. Acad. **23**, 149, 1888.
25) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **43**, 356, 1888.
26) Agamennone, Atti dei Lincei 1885.

27) Cooke und Richards, Proc. Amer. Acad. **23**, 182, 1888.
28) Mendelejew, Wremennik Glavnoj Palaty Mier i Wiessow I, 57—88, 1894 (in russischer Sprache).
29) Mendelejew, Ob uprugosti gazov I, § 85 und 86, p. 218, 1875.
30) Keiser, Ber. **20**, 2323, 1887.
31) Keiser, Amer. Chem. Journ. **10**, 249, 1888.
32) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **45**, 425, 1889.
33) Noyes, Amer. Chem. Journ. **11**, 155, 1889.
34) Noyes, Amer. Chem. Journ. **12**, 441, 1890.
35) Johnson, Chem. News **59**, 272, 1889.
36) Johnson, Chem. Soc. Journ. **35**, 232, 1879.
37) Dittmar und Henderson, Chem. News **67**, 54, 68, 77, 90, 104, 115, 126, 139, 151, 164, 1893; aus Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow **22**, 33, 1892.
38) Leduc, Compt. rend. **115**, 41, 1792.
39) Morley, On the Densities of Oxygen and Hydrogen and on the Ratio of their Atomic. Weights. Smithsonian Contributions to knowledge No. 980. Washington, Smithsonian Institution 1895, S. 96—109.
40) Thomsen, Zeitschr. phys. Chem. **13**, 398, 1894.
41) Thomsen, Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 14, 1896.
42) Keiser, Amer. Chem. Journ. **20**, 733, 1898.
43) Clarke, Recalculation, p. 24.
44) Dumas und Boussingault, Compt. rend. **12**, 1005, 1841.
45) Regnault, Compt. rend. **20**, 975, 1845. Ausführlich in Relation des expériences etc. Tome I, p. 136.
46) Mendelejew, l. c. sub 28.
47) Siehe oben sub 25, 26, 29.
48) Crafts, Compt. rend. **106**, 1662, 1888.
49) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **43**, 356, 1888.
50) Cooke, Proc. Amer. Acad. **24**, 202, 1889.
51) Leduc, Compt. rend. **113**, 186, 1891.
52) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **50**, 448, 1892.
53) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **66**, 334, 1900.
54) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **53**, 144, 1893.
55) Morley, l. c. sub 39, S. 1—94 und 110—114.
55a) Morley, Phil. Mag. (6) **7**, 667, 1904.
55b) Guye, Journ. chim. phys. **5**, 215, 1907.
56) Scott. Phil. Trans. **184**, 543, 1894.
57) Leduc, Compt. rend. **115**, 311, 1892.
58) Scott, Proc. Roy. Soc. **42**, 396, 1887.
59) Scott, Nature **37**, 439, 1888.
60) Scott, Proc. Roy. Soc. **53**, 130, 1893.
61) Morley, Amer. Journ. Science (3) **46**, 220, 276, 1893.
62) Thomsen, Zeitschr. anorg. Chem. **12**, 4, 1895.
63) Leduc, Recherches sur les gaz. Paris 1898.
64) Guye, Journ. chim. phys. **5**, 212, 1907.
65) Jaquerod und Pintza, Compt. rend. **139**, 129, 1904.
66) Gray, Chem. Soc. Journ. **87**, 1607, 1905.
67) Guye, Journ. phys. chim. **5**, 213, 1907.
68) Guye, Journ. phys. chim. **3**, 346, 1905; Bull. Soc. Chim. (3) **33**, 1, 1905.
69) D. Berthelot, Compt. rend. **126**, 954, 1030, 1415, 1501, 1898; Journ. de Physique 1898.
70) Rayleigh, Phil. Trans. **196**, 205, 1901; Zeitschr. phys. Chem. **37**, 713, 1901; Phil. Trans. **198**, 417, 1902; Proc. Roy. Soc. **73**, 153, 1904; **74**, 446, 1905; Phil. Trans. **204** A., 351, 1905; Zeitschr. phys. Chem. **52**, 705, 1905.
71) Guye, Compt. rend. **144**, 976, 1907.
72) Guye und Mallet, Compt. rend. **138**, 1034, 1904.

Abgeschlossen Januar 1907. Brauner.

Wasserstoff.

Man kann sagen, daß der Wasserstoff das verbreitetste aller Elemente ist, da sich seine Anwesenheit durch sein Spektrum fast auf allen Weltkörpern zu erkennen gibt. Auf der Erde kommt er in freiem Zustande nur spärlich vor, da er, als brennbarer Stoff, seiner Hauptmenge nach an Sauerstoff gebunden ist. Um ihn aus seinen Verbindungen in Freiheit zu setzen, bedarf es besonderer, örtlich beschränkter, reduzierender Einwirkungen, wie sie im organischen Stoffwechsel gegeben sind. Die Hauptquelle für den Wasserstoffgehalt der Atmosphäre ist wohl die Wasserstoffgärung der Zellulose und der Eiweißstoffe, die bei Ausschluß der Luft durch eine Anzahl anaërober Bakterien hervorgebracht wird. Das Mineralreich liefert der Atmosphäre Wasserstoff durch vulkanische Exhalationen. So fand Bunsen[1]) 25 Proz. Wasserstoff in dem Gase der isländischen Fumarolen und neuerdings Moissan[2]) 22,3 Proz. in den Gasen des Mont Pelée auf Martinique bei den Eruptionen von 1902. Nach allem, was wir über die Temperatur der Herde vulkanischer Eruptionen wissen, ist es nicht glaublich, daß dieser Wasserstoff von der Dissoziation des Wassers herrühre; man muß vielmehr annehmen, daß das Magma, das mit Wasser in Berührung stand, noch unoxydierte Reste metallischer Natur enthalten hatte, die sich mit Wasser umsetzten. Gautier findet in allen von ihm untersuchten massigen Gesteinen etwas Wasserstoff.[3]) Desgleichen ist derselbe in Gaseinschlüssen farbiger Staßfurter Salze enthalten.[4]) Neuerdings ist auch in den Gasausscheidungen der grünen Pflanzen Wasserstoff beobachtet worden.[5])

Die Menge von Wasserstoff, welche auf diesen Wegen der Atmosphäre zuströmt, bedingt einen merklich konstanten Gehalt daran, der nach Gautier[4]) 0,01 Volumprozente ausmacht. Lord Rayleigh betrachtet indessen 0,003 Volumprozente für richtiger.

Für eine ruhend gedachte Atmosphäre findet man durch Rechnung, daß der relative Gehalt der Atmosphäre an Wasserstoff nach oben hin sehr stark zunehmen sollte, derart, daß er in einer Höhe von 100 Kilometern 95 Proz. betragen würde.[6]) Die Grundlage dieser Rechnung beruht darauf, daß wir nach Dalton in einem Gasgemenge jedes einzelne Gas so behandeln können, als ob die übrigen nicht da wären. Man findet dann, daß die Konzentrationsabnahme eines Gases der Atmosphäre nach der Höhe hin um so langsamer fortschreitet, je spezifisch leichter es ist.

Der Wasserstoff ist nicht nur wegen seiner Verbreitung in der mineralischen wie organischen Natur einer der wichtigsten Grundstoffe, sondern er ist auch physikalisch als leichtestes Gas, und chemisch als Element mit dem

kleinsten Verbindungsgewicht von besonderem Interesse. Im System der Elemente steht er isoliert. Da er Kationen bildet und gegen die Metalloide sehr starke Verwandtschaften äußert, so würde man ihn unzweifelhaft den Metallen zuzählen, wenn nicht seine physikalischen Eigenschaften damit unverträglich wären.

Die Entdeckung, daß die brennbare Luft, welche bei der Einwirkung von Säuren auf Metalle entsteht, bei ihrer Verbrennung Wasser gibt, fällt in das Jahr 1781 und wurde von Cavendish und Watt gemacht. Zur selben Zeit erhielt Lavoisier den Wasserstoff durch Wirkung von Wasserdampf auf Eisen in der Rotglut.

Die Wertigkeit des Wasserstoffs wird gleich Eins gesetzt, da keine Wasserstoffverbindung bekannt ist, in welcher auf ein Verbindungsgewicht Wasserstoff mehr als ein Verbindungsgewicht irgendeines Anions enthalten wäre, und auch kein Kation bekannt ist, von dem sich bei der Elektrolyse für den Durchgang von 96540 Coul. (d. i. die elektrische Ladung von einem Verbindungsgewicht Wasserstoffion) ein Vielfaches vom Verbindungsgewicht des betreffenden Kations abschiede.

Darstellung. Um reinen Wasserstoff zu erhalten, bedient man sich am sichersten der Elektrolyse des Wassers zwischen Platinelektroden. Um dem Wasser passende Leitfähigkeit zu erteilen, versetzt man es mit Schwefelsäure oder Kalilauge. Morley [7]) zieht erstere vor, da der Wasserstoff aus Alkalilösungen immer etwas organische Substanz enthalte. Wenn dafür Sorge getragen wird, daß kein Sauerstoff durch Diffusion zur Kathode wandert, so ist der entwickelte Wasserstoff sehr rein und enthält nur 0,001 bis 0,0005 Proz. Stickstoff. Die Verunreinigung des Wasserstoffs mit Luft kann nur durch lange Vorentwicklung des Gases und sehr gut gedichtete Verbindung der Apparatteile, sowie Vermeidung längerer Kautschukschläuche ausgeschlossen werden. Sauerstoff kann durch salzsaure Chromchlorürlösung entfernt werden [8]) oder dadurch, daß man den aus dem Elektrolyseur entweichenden Wasserstoff durch ein passend erhitztes, mit Palladiumasbest beschicktes Rohr leitet.

Für den Laboratoriumsgebrauch wird Wasserstoff gewöhnlich dargestellt durch Wirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf Zink. Letzteres enthält häufig Arsen, auch Phosphor, Schwefel und Kohle als Verunreinigungen. Diese Stoffe geben bei der Einwirkung der Säure die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, wodurch das entwickelte Gas einen unangenehmen Geruch annimmt. Nach Morley [9]) enthält Zink auch Kohlendioxyd okkludiert, das sich dem Wasserstoff ebenfalls beimischt. Ferner kann bei Anwendung von Schwefelsäure, wenn ihre Konzentration zu hoch ist und Erhitzung eintritt, Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff entstehen. Diese Umstände erfordern eine Reinigung des entwickelten Gases durch Kalilauge und durch ein oxydierendes Mittel, als welches meist saure Permanganatlösung angewandt wird. Hierbei kommt man jedoch in Gefahr, den Wasserstoff etwas mit Sauerstoff zu verunreinigen, indem nach V. Meyer und v. Recklinghausen [10]) die übrigens an und für sich spurenweise vorhandene Sauerstoffentwicklung des Permanganats etwa auf das Zehnfache gesteigert wird, wenn Wasserstoff zugegen ist. Dieser wird durch Permanganat unter Oxydation langsam absorbiert. Man muß wohl annehmen, daß dabei Wasserstoffperoxyd entsteht, welches sich mit Permanganat unter Sauerstoffentwicklung umsetzt. Hierdurch würde jene merkwürdige Erscheinung verständlich. [10])

Auf vollkommen reines Zink wirken die verdünnten Säuren nur langsam. Man kann aber die Geschwindigkeit der Reaktion leicht steigern, wenn man eine Spur eines Salzes eines edleren Metalls, z. B. etwas Kupfersulfat, zusetzt. Das Kupfer schlägt sich dann auf dem Zink nieder und der Wasserstoff entwickelt sich an jenem. Es entstehen nämlich durch den Kupferniederschlag unzählige Voltasche Ketten: $Zn|H_2SO_4|Cu$, sog. Lokalelemente, deren sehr geringer elektrolytischer Widerstand nunmehr bestimmend ist für die Reaktionsgeschwindigkeit. Dasselbe erreicht man häufig durch Amalgamieren der wasserzersetzenden Metalle. Neuerdings wird die Zersetzung von Aluminium- und Magnesiumamalgam durch Wasser als bequeme Methode zur Darstellung reinen Wasserstoffs empfohlen.[12])

Im allgemeinen gilt betreffs der Zersetzung von Säuren und Wasser durch Metalle, daß diese immer möglich ist, wenn das Potential des in Lösung gehenden Metalls negativer (sein Lösungsdruck also größer) ist, als dasjenige des Wasserstoffs, der aus der verdünnten Säure oder dem Wasser sich entwickelt. Das Potential des Wasserstoffs von Atmosphärendruck gegen normale Lösung seines Ions beträgt —0,283 Volt gegen die Normal-Kalomelelektrode. Alle Metalle, welche in der Spannungsreihe über dem Wasserstoff stehen, werden von verdünnten Säuren prinzipiell aufgelöst. In reinem Wasser, worin die Wasserstoffionkonzentration rund 10^{-7} normal ist, ist das Potential des Wasserstoffs gegen den obigen Wert um 0,4 Volt nach der negativen Seite verschoben, so daß einige Metalle, z. B. Blei, welche von Säuren gelöst werden, von reinem Wasser nicht angegriffen werden sollten. Doch ist zu bedenken, daß die elektrolytischen Potentiale der Metalle sich auf normale Metallionkonzentration beziehen; ist dieselbe geringer, so wandern die Werte nach der negativen Seite, so daß im reinen Wasser mindestens Spuren von Metall immer in Lösung gehen. Bei der Auflösung eines Metalls in reinem Wasser ist die schließlich erreichte, maximale Konzentration des Metallions und damit sein Potential gegen die Lösung bestimmt durch die Löslichkeit seines Hydroxyds.

Indessen wird die Möglichkeit der Wasserzersetzung erst dann zur Notwendigkeit, wenn für die Reaktion die Anordnung einer Voltaschen Kette getroffen wird. Z. B. wirkt reines Aluminium und reines Zink in abwartbarer Zeit nicht auf Wasser ein, wohl aber, wenn die Metalle amalgamiert werden oder wenn eine Spur eines Salzes eines edleren Metalls, z. B. des Kupfers, dem Wasser zugesetzt wird. Dasselbe gilt für die Zersetzung des Wassers durch Eisen bei gewöhnlicher Temperatur.

Umgekehrt sollte Wasserstoff alle Metalle, die in der Spannungsreihe unter ihm stehen, aus ihren Salzen fällen. Eine solche Wirkung findet langsam auch statt beim Einleiten von Wasserstoff in Silbernitrat, rasch und quantitativ beim Einleiten in Palladiumchlorür. Dagegen bemerkt man in abwartbarer Zeit keine Metallfällung in Kupfersulfat, Platin- und Goldchlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Sicherheit tritt jedoch die Reduktion ein, wenn der Wasserstoff mit Hilfe einer Elektrode in die Lösung geleitet wird und das Metall an einer zweiten Elektrode, die mit der ersten in leitender Verbindung steht, sich niederschlagen kann. Ebenso treten alle energetisch möglichen Reduktionen mit Palladiumwasserstoff ein. Prinzipiell kommt die Anwendung dieser Legierung auf dasselbe hinaus wie diejenige der oben erwähnten Amalgame.

Einige Reduktionen von Metallsalzlösungen mit Wasserstoff werden durch Druck beschleunigt. Z. B. wird durch Wasserstoff von gewöhnlichem Druck

Mercuronitrat- und Sublimatlösung nicht verändert, wohl aber wird bei 100 Atm. daraus Metall abgeschieden. Zwar wird durch Druck das Potential des Wasserstoffs negativer und die freie Energie der Reaktion demgemäß vermehrt. Man wird jedoch darin kaum den wahren Grund der auffälligen Beschleunigung der Reaktion sehen dürfen, da bei dem Gesamtbetrage der freien Energie der Reduktion des Quecksilbersalzes die Arbeit, welche der Ausdehnung zwischen 1 und 100 Atm. entspricht, einen sehr kleinen Betrag ausmacht. Über die Drucke, bei denen Wasserstoff mit Metallen und deren Salzlösungen im Gleichgewicht steht, siehe S. 54 u. 56.

Als weitere Reaktion zur Gewinnung von Wasserstoff wäre noch die Auflösung von Zink, Aluminium und Zinn in starken Alkalilaugen zu nennen, wobei Zinkate, Aluminate und Stannate entstehen.

Ebenso wie flüssiges Wasser erleidet auch das gasförmige durch die unedlen Metalle Zersetzung. Namentlich ist hier die Wirkung auf Eisen historisch, praktisch und wissenschaftlich interessant. Wasserdampf reagiert mit Eisen von 150° C an mit merklicher Geschwindigkeit unter Bildung von Eisenoxyduloxyd. Diese umkehrbare Reaktion, an der Lavoisier 1781 die Zusammensetzung des Wassers erkannte, wurde ausführlich von St. Claire Deville[13]) untersucht. Er stellte fest, daß die Reaktion bei festgehaltener Temperatur bis zu einem Gleichgewicht fortschreitet, welches, entsprechend der Gleichung

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2,$$

durch einen konstanten Wert des Verhältnisses der Partialdrucke von Wasserstoff und Wasserdampf bestimmt ist, unabhängig vom Gesamtdruck und unabhängig von der Menge der festen Phasen. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge des Wasserstoffs ab, entsprechend dem Umstande, daß die Reduktion des Eisenoxydoxyduls mit Wärmeverbrauch verknüpft ist. Folgendes sind nach Deville die Gleichgewichtsdrucke des Wasserstoffs in cm Hg, wenn der Druck des Wasserdampfs auf 0,46 cm (Dampfdruck des Wassers bei 0° C) gehalten wird.

Temperatur (°C)	Druck des H_2 (cm Hg)
200°	9,59
265°	6,42
360°	4,04
440°	2,58
765°	1,28
920°	0,92
1000°	0,51

Die koexistierenden festen Phasen hatten in Devilles Versuchen die Bruttozusammensetzung Fe_4O_5. Vielleicht beziehen sich die Gleichgewichtsdaten nicht auf das Nebeneinander von Fe und einem seiner Oxyde, sondern von FeO und Fe_3O_4. In neuerer Zeit ist das Gleichgewicht von neuem gemessen worden von G. Preuner[14]) mit folgendem Ergebnis:

t	$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$
900	0,69
1025	0,78
1150	0,86

Die Natur der festen Phasen (ob Fe, FeO oder FeO, Fe_3O_4 oder Fe, Fe_3O_4) ist dabei unentschieden geblieben.

Ein weiteres Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff beruht auf der Wirkung des Wasserdampfes auf Kohle und Kohlenoxyd, welche technisch zur Gewinnung von Wassergas führt. — Kohle wirkt auf Wasser in doppelter Weise ein, unter Bildung von Kohlenoxyd und von Kohlensäure, nach den beiden Gleichungen:

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - 21700 \text{ cal} \qquad (1)$$
$$C + H_2O = CO + H_2 - 31700 \text{ cal} \qquad (2)$$

Mit zunehmender Temperatur überwiegt die Bildung von Kohlenoxyd. Bei 600° C enthält das Gas neben Wasserstoff fast nur Kohlensäure, bei 1000° C ist die Zusammensetzung beim Gleichgewicht nach Lang[15]) ausgedrückt in Atmosphären:

$$CO_2 = 0{,}012,\ CO = 0{,}296,\ H_2 = 0{,}303,\ H_2O = 0{,}031.$$

Durch Verminderung des Druckes wird, da beide Reaktionen mit Ausdehnung verknüpft sind, die Zersetzung des Wassers begünstigt, ebenso in hohem Maße durch Steigerung der Temperatur, da beide Vorgänge stark endotherm sind.

Man kann den Gleichgewichtszustand für beide Reaktionen aus anderweitig bekannten Daten berechnen, indem man bemerkt, daß neben den beiden für (1) und (2) geltenden Gleichgewichten simultan noch zwei weitere Gleichgewichte erfüllt sein müssen, entsprechend den Reaktionen:

$$C + CO_2 = 2CO - 42000 \text{ cal} \qquad (3)$$
$$H_2O + CO = CO_2 + H_2 + 10100 \text{ cal.} \qquad (4)$$

Nun haben wir zum Gleichgewicht von (3) die Versuche von Boudouard[16]) und zu (4) diejenigen von Hahn.[17]) Der erstere faßte seine Versuche in dem Ausdruck zusammen:

$$\log K_I - \frac{9130}{T} = 9{,}3; \quad \text{wo } K_I = \frac{p_{CO_2}}{p^2_{CO}}$$

ist. Die Formel ist nicht völlig exakt, da die Veränderlichkeit der Wärmetönung des Vorgangs vernachlässigt worden ist. Die Versuche Hahns lassen sich befriedigend darstellen durch die Gleichung[18])

$$\log K_{II} + \frac{2232}{T} + 0{,}0836 \log T + 0{,}00022\, T = 2{,}5084\ ;$$

wo $K_{II} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$ ist. Die indizierten p bedeuten Partialdrucke in Atmosphären; die indizierten K sind die betreffenden Gleichgewichtskonstanten.

Mit Hilfe dieser beiden Konstanten ergeben sich diejenigen der Reaktionen (1) und (2), indem man die folgenden ergochemischen Gleichungen ansetzt:

$$\left.\begin{aligned} 2CO &= C + CO_2 + RT\ln K_I - RT \\ CO_2 + H_2 &= H_2O + CO + RT\ln K_{II} \end{aligned}\right\} +$$
$$\overline{CO + H_2 = C + H_2O + RT\ln K_I K_{II} - RT}$$

und

$$\left.\begin{aligned} 2CO &= C + CO_2 + RT\ln K_I - RT \\ 2CO_2 + 2H_2 &= 2H_2O + 2CO + 2RT\ln K_{II} \end{aligned}\right\} +$$
$$\overline{CO_2 + 2H_2 = C + 2H_2O + RT\ln K_I K_{II}^2 - RT}$$

(R ist die Gaskonstante: 0,0821 Literatmosphären, T die absolute Temperatur).

Aus homogener Lösung entwickelt sich Wasserstoff in wäßrigen Lösungen starker Reduktionsmittel. Dies findet z. B. statt mit Chromosalzen[19]), Cobaltocyankalium[20]) und Chloromolybdänchlorid[21]) (Mo_3Cl_6). Allgemein muß

diese Bildungsweise, welche in der Zersetzung des Wassers durch das angewandte Reduktionsmittel beruht, mit allen Reduktionsmitteln möglich sein, deren Reduktionspotential höher als das des Wasserstoffs liegt. Durch die Gegenwart fein verteilten Platins oder Palladiums kann die Gasentwicklung häufig sehr beschleunigt werden, z. B. beim Chromchlorür.[22]

Physikalische Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas. Das Gewicht von 1 Liter Wasserstoff von Normalbedingungen unter dem 45. Breitengrade beträgt nach Morley[23] 0,089873 g mit einem möglichen Fehler von $\pm$0,0000027 g. Damit wird seine Dichte, bezogen auf Luft, gleich 0,0694. Eine Verringerung derselben bei hoher Temperatur (durch Dissoziation) konnte nicht konstatiert werden.[24] Der Ausdehnungskoeffizient bei Atmosphärendruck zwischen 0° und 100° C ist nach Regnault[25]: 0,0036613. Der Wert des Produkts pv (Druck $\times$ Volum) ist bei wechselnden Drucken nicht vollkommen konstant.[26] Bei gewöhnlicher Temperatur ist nach Travers[27] Wasserstoff ein übervollkommenes Gas, welches sich bei Ausdehnung ohne Arbeitsleistung erwärmt, bei —80° C und 200 Atm. ein vollkommenes, weil beim Ausströmen ohne Arbeitsleistung keine Wärmewirkung stattfindet. Erst bei —200° C verhält sich Wasserstoff als unvollkommenes Gas und erfährt bei Ausdehnung ohne Arbeitsleistung eine Abkühlung.[28] — Der Diffusionskoeffizient gegen Sauerstoff beträgt[29] 0,677 qcm/sec bei 0° und Atmosphärendruck.

Wasserstoff ist im Wasser sehr wenig löslich. Zwischen 0° und 25° C ist nach Timofejeff[30] der Absorptionskoeffizient $\alpha = 0{,}021528 - 0{,}00010216\,t + 0{,}000001728\,t^2$. (Volume H_2 unter Normalbedingungen, gelöst in 1 Volum Wasser beim Druck von 1 Atm.).
Der Absorptionskoeffizient in Alkohol ist bei 0°: 0,0676, bei 6°: 0,0693, bei 13,4°: 0,0705, bei 18,8°: 0,0740 (Timofejeff)). — G. Just bestimmte die Löslichkeit des Wasserstoffs in 17 organischen Flüssigkeiten und fand, was bemerkenswert ist, daß die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. — Bei —200 bis —210° C lösen 100 ccm flüssige Luft 20 ccm gasförmigen Wasserstoff (Dewar[32])).

Holzkohle verdichtet eine gewisse Menge Wasserstoff an seiner Oberfläche. 1 ccm Holzkohle absorbiert bei 0° C: 1,5 ccm bez. 11,7 ccm Wasserstoff bei 430 bez. 1800 mm Druck.[33]

Die Leitfähigkeit des Wasserstoffs für Wärme beträgt das 7fache der Luft.[34]

Die Molekularwärme bei konstantem Druck und gewöhnlicher Temperatur ist 6,81 cal und bei konstantem Volum 4,81 cal.[35] Nach Langen[36] ist die mittlere Molekularwärme des Wasserstoffs bei konstantem Volum zwischen 1300° und 1700° C:

$$4{,}8 + 0{,}0006\,t \quad (t = \text{Celsiusgrade}).$$

Nach Mallard und Le Chatelier[37] läßt sich die mittlere Molekularwärme bei konstantem Druck darstellen durch $6{,}5 + 0{,}0006\,T$, wobei T die absolute Temperatur bedeutet. Der Quotient beider spezifischen Wärmen bei gewöhnlicher Temperatur $c_p : c_v$ ist 1,41.[38]

Die Brechungsindizes des gasförmigen Wasserstoffs bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck für die Linien C, E, G des Sonnenspektrums sind: $n_C = 1{,}000129$, $n_E = 1{,}000140$, $n_G = 1{,}000153$.[39]

Der Wasserstoff war lange Zeit für nicht verflüssigbar gehalten worden, da er den extremsten Drucken widerstand. Durch Anwendung sehr tiefer

Temperaturen gelang es zum erstenmal Cailletet[40]) einen feinen, vergänglichen Nebel von Wasserstoff zu beobachten, als er ihn vom Anfangsdruck 280 Atm. adiabatisch auf gewöhnlichen Druck sich ausdehnen ließ, wobei die Temperatur der Rechnung nach unter -200^0 C gesunken sein mußte. Ähnliche Versuche führten später Olszewski[41]) und Dewar[42]) aus. Dem letzteren gelang die völlige Verflüssigung, indem er das auf -205^0 C mit flüssiger Luft vorgekühlte Gas von 180 Atm. sich entspannen ließ und den verflüssigten Wasserstoff in einem doppelt versilberten Vakuummantelgefäß sammelte. Neuerdings wird nach Travers[43]) und Olszewski[44]) der auf -200^0 C vorgekühlte Wasserstoff unter Verwendung eines nach dem Prinzip der Lindeschen Maschine zur Luftverflüssigung gebauten Apparates verflüssigt, wobei man sich also der Abkühlung des Wasserstoffs auf Grund des Joule-Effektes bedient.

Flüssiger Wasserstoff ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche einen leicht sichtbaren Meniscus besitzt und gut tropft, trotz ihrer geringen Oberflächenspannung, welche $^1/_{35}$ von der des Wassers oder $^1/_5$ von derjenigen der flüssigen Luft ist. Die Flüssigkeit leitet die Elektrizität nicht. Ihre Verdampfungswärme in der Nähe des Siedepunktes beträgt 200 cal. Ihre spezifische Wärme beträgt 6,4 cal. Der flüssige Wasserstoff gehorcht also dem Gesetze von Dulong-Petit. Das Atomvolumen beim Siedepunkt ist 14,3 ccm; die Dichte des flüssigen Wasserstoffs daher 0,07 (ein Vierzehntel von der des Wassers). Unter Atmosphärendruck siedet Wasserstoff bei $-252,5^0$ C ($= 20,5^0$ abs.). Die kritische Temperatur ergibt sich nach Olszewski[45]) zu $-240,8^0$ C und der kritische Druck zwischen 13,4 und 15 Atm. Rasches Verdampfen des flüssigen Wasserstoffs unter der Wirkung der Luftpumpe macht denselben erstarren bei -258^0 C ($= 15^0$ abs.). Der Tripelpunkt des Wasserstoffs liegt bei 15^0 abs. und 55 mm Druck. Durch weitere Verdampfung der schaumig erstarrten Masse mit Hilfe der Pumpe kann man die Temperatur noch um zwei Grade herabdrücken bis 13^0 abs. Die Schmelzwärme des Wasserstoffs beträgt 16 cal. Der feste Wasserstoff bildet ein durchsichtiges Eis mit schaumiger Oberfläche.[46]) Der Dampfdruck des flüssigen Wasserstoffs beträgt nach Travers und Jacquerod[47]):

Druck mm Hg	Temperatur abs. Wasserstoffskala
800	20,41
700	19,93
600	19,41
500	18,82
400	18,15
300	17,36
200	19,37
100	14,93

Okklusion des Wasserstoffs. Wasserstoff ist in einer Anzahl von Metallen löslich, namentlich in Platin, Palladium und Eisen. Dies bewirkt, daß er durch Wände aus diesen Metallen hindurch diffundieren kann. Zwar ist in der Kälte die Lösungs- und Diffusionsgeschwindigkeit außerordentlich gering, so daß eine Durchdringung in abwartbarer Zeit nicht festzustellen ist, in der dunklen Rotglut jedoch kann man beobachten, wie Wasserstoff

durch Platten und Röhren aus Eisen, Platin oder Palladium hindurchwandert. Eine luftleer gemachte Röhre, welche an einer Stelle ein Fenster aus einem dieser Metalle enthält, verliert ihr Vakuum, wenn an das auf Rotglut erhitzte Metall Wasserstoff geleitet wird. Umgekehrt entsteht ein Vakuum in der Röhre, wenn sie mit Wasserstoff gefüllt wird und außerhalb Luft sich befindet. Der Wasserstoff diffundiert dann durch die Metallscheibe in jene hinein, während umgekehrt der Durchtritt der Luft in die Röhre nicht möglich ist. Ordnet man den Versuch so an, daß die Röhre Luft (oder zur Vermeidung von Wasserbildung besser bloß Stickstoff) enthält, während sie außen von einer Wasserstoffatmosphäre umgeben wird, so bemerkt man, daß in der Röhre ein Überdruck vom hineindiffundierten Wasserstoff entsteht.[48])

Die genannten Metalle stellen demnach in der Rotglut in bezug auf Gasgemische halbdurchlässige Wände dar. Am leichtesten wandert der Wasserstoff durch Palladium. Nach Graham[49]) geht durch ein Blech von 1 mm Dicke bei 265^0 C: 327 ccm und bei 1062^0: 3992 ccm pro qcm und Minute. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist vom Druck abhängig, jedoch nimmt sie bei abnehmendem Druck sehr viel weniger als proportionaliter ab. Hieraus schließt Winkelmann[50]), daß der Wasserstoff im Palladium mit dem Molargewicht H gelöst ist.

Die Menge Wasserstoff, welche von den Metallen aufgenommen wird, wächst mit dem Druck und fällt mit steigender Temperatur. Außerdem ist sie verschieden je nach dem Zustand des Metalls. Metallpulver, das als Niederschlag durch Reduktion seiner Salze erhalten wurde, geschmolzenes Metall und bearbeitetes (gewalztes, gehämmertes) Metall sind im allgemeinen als Modifikationen mit verschiedenem Energieinhalt zu betrachten, so daß Wasserstoff in denselben verschiedene Löslichkeit haben wird, je nach dem Zustande des Metalls. Übrigens werden wohl die wenigsten der Angaben über die Okklusion des Wasserstoffs Gleichgewichtszuständen entsprechen, indem die Sättigung sehr langsam erreicht wird, sei es nun, daß man von Zuständen der Unter- oder der Übersättigung ausgeht. Letztere ist in bezug auf H_2 von 1 Atm. zu erreichen, wenn man ein Metall elektrolytisch mit Wasserstoff belädt und dabei diesen mit Potentialen entwickelt, welche über demjenigen des Wasserstoffs von Atmosphärendruck liegen.

Nach Mond, Ramsay und Shields[51]) nimmt Palladiummohr bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 1—4,6 Atm. merklich unabhängig vom Druck 873 Vol. H_2 auf, als Schwamm 852 Vol. und als ausgeglühtes Blech etwa ebensoviel. Im Vakuum läßt sich der größte Teil (bis auf 2 bis 8 Proz.) bei gewöhnlicher Temperatur auspumpen, der Rest erst im siedenden Schwefel. Die bei der Okklusion auftretende Wärme ist für verschiedene Fraktionen okkludierten Wasserstoffs dieselbe und beträgt pro 1 g H_2 4370 cal. Nach denselben Autoren nimmt Platinschwamm bei gewöhnlicher Temperatur 110 Vol. H_2 auf. Zwischen 0,5 und 4,5 Atm. nimmt die okkludierte Menge nur um Geringes zu. Im Vakuum läßt sich ein Teil auspumpen, die Hauptmenge geht erst bei 250—300^0 heraus, die letzten Reste bei Rotglut. Die Okklusionswärme beträgt 6880 cal pro 1 g H_2 und ist für verschiedene Fraktionen gleich groß.

Daß der Vorgang der Okklusion des Wasserstoffs umkehrbar ist und daß er die für seine Lösung im Metall zu erwartende Abhängigkeit vom Druck aufweist, zeigte Hoitsema[52]) für das Palladium. Zugleich stellte sich dabei heraus, daß bei niederen Drucken die Konzentration des Wasser-

stoffs im Palladium proportional ist der Quadratwurzel aus dem Druck, wie folgende Tabelle zeigt, welche Versuche bei 100° C wiedergeben:

Druck in mm (p)	Vol. in ccm von 2 mg okkludierten Wasserstoffs $\left(\frac{1}{c}\right)$	$\frac{\sqrt{p}}{c}$
26,2	3,084	15,8
82,8	1,827	16,6
165,4	1,299	16,6
393,7	0,771	15,3

Daraus folgt, daß im Palladium der Wasserstoff bei geringen Drucken einatomig gelöst ist. Bei höherem Druck wird die Okklusion dem Gasdruck ungefähr proportional, so daß dann die Molargröße des in fester Lösung befindlichen Wasserstoffs durch H_2 gegeben ist. Zusammenfassend erkennen wir in der Palladiumlösung ein Gleichgewicht $H_2 \rightleftarrows 2H$, das sich mit zunehmendem Druck nach links verschiebt.

Über den Betrag der Okklusion an anderen Metallen gibt die folgende Tabelle nach den Messungen von Graham[53]) und von Neumann und Streintz[54]) Aufschluß. Die Zahlen bedeuten Volume Wasserstoff von Normalbedingungen absorbiert in 1 Vol. Metall.

Siberdraht	0,21	Reduziertes Eisen .	9,4 bis 19,2
Silberpulver . . .	0,91 bis 0,95	Magnesium . . .	1,4
Aluminiumblatt . .	1,1 bis 2,7	Reduziertes Nickel .	17 bis 18
Reduziertes Cobalt .	59 bis 153	Blattgold	0,48
Kupferdraht . . .	0,3	Gefälltes Gold . .	37 bis 46
Reduziertes Kupfer	0,6 bis 4,8	Geschmolzenes Blei	0,11 bis 0,15
Eisendraht	0,46	Zink	Spuren
Schmiedeeisen . .	0,57 bis 0,8		

Ein eigentümliches Verhalten zeigt Wasserstoff gegen die Metalle der Cer-Gruppe: Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym, Samarium. Mit Cer und Lanthan vereinigt sich der Wasserstoff zwischen 240° und 270° unter Erglühen[55]) zu leicht dissoziierbaren Verbindungen, deren Dissoziationsdruck nicht nur von der Menge des gebundenen Wasserstoffs abhängt, sondern auch von dem Alter und der Vorbehandlung des Präparats. Der Vorgang der Dissoziation erweist sich als nicht vollkommen umkehrbar, so daß diese Wasserstoffverbindungen zu jenen Gebilden zu rechnen sind, welche, wie die Hydrogele der Kieselsäure und des Eisenoxyds oder wie die kolloiden Lösungen und die Gläser mit der Zeit einsinnigen Veränderungen unterworfen sind.[56]) — Dagegen bildet nach Moissan[57]) der Wasserstoff mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden chemische Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen, welche daher eine bestimmte Dissoziationsspannung haben sollten. Wirklich haben Troost und Hautefeuille[58]) beim Kaliumhydrür eine solche gemessen, doch stimmen ihre Angaben über das Aussehen dieses Stoffes mit den neueren von Moissan nicht überein.

Chemische Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur reagiert gasförmiger Wasserstoff nur sehr träge, meist sogar mit unmerklich geringer Geschwindigkeit. Ausgenommen ist nur seine Verbindung mit Fluor, die selbst noch in der Kälte, bei —210° C, mit flüssigem und festem Fluor[59]) unter Entflammung eintritt. Auch mit Chlor findet bei gewöhnlicher Temperatur Verbindung statt, die sich zur Explosion steigern kann, aber nur unter Mitwirkung des Lichtes. Mit den übrigen Halogenen, sowie mit den

Elementen der Sauerstoffgruppe wird die Reaktionsgeschwindigkeit erst bei höherer Temperatur merklich oder heftig. Besondere Schwierigkeit macht es, den Wasserstoff mit Stickstoff zur Reaktion zu bringen. Unter Rotglut ist die Reaktionsgeschwindigkeit unmerklich und darüber wird die Dissoziation des Ammoniaks so bedeutend, bezw. die Affinität der Reaktion so gering, daß sich nur noch wenige Prozente der Gase verbinden können.[60]) Mit den übrigen Elementen der Stickstoffgruppe erhält man durch gemeinschaftliches Erwärmen der Elemente keine Wasserstoffverbindungen; beim Phosphor, wegen der mit der Temperatur zunehmenden Dissoziation, die absolut wohl größer als beim Ammoniak ist (wegen der geringeren Bildungswärme); beim Arsen und Antimon, weil deren Hydride stark endotherm sind und vielleicht erst bei extrem hohen Temperaturen beständig werden. Mit Kohle soll sich bei 1200° C Bildung von Methan vollziehen.[61, 61a, 61b]) Im Kohlelichtbogen dagegen vereinigt sich der Wasserstoff mit Kohle, der äußerst hohen Temperatur entsprechend (4000° C), zu dem endothermen Acetylen.[62]) Über die Wasserstoffaufnahme durch die edlen Metalle, sowie über die Verbindungen desselben mit den Metallen der Alkalien, alkalischen Erden und Erden siehe Seite 54 u. 55.

Was die Reduktion von Metallsalzlösungen durch gasförmigen Wasserstoff betrifft, so ist schon hervorgehoben worden, daß das Potential des Wasserstoffs und des zu reduzierenden Metalls für die Möglichkeit der Reaktion maßgebend sind und daß die Gegenwart von fein verteiltem Platin oder Palladium deren Geschwindigkeit erhöht. Dasselbe gilt für die Wirkung des Wasserstoffs auf Oxydationsmittel. Auch hier wird die Reduktion, die, nach den Reduktionspotentialen zu urteilen, möglich ist, aber nur in verhältnismäßig seltenen Fällen durch Anwendung von gasförmigem Wasserstoff merklich eintritt, häufig unterstützt durch Anwesenheit der genannten Metalle und namentlich durch Verwendung von Wasserstoffpalladium. Hiermit kann man Chlorate in Chloride, Nitration in Ammoniak, Ferricyankalium in Ferrocyankalium, schweflige Säure in Schwefelwasserstoff, arsenige Säure in Arsen, Nitrobenzol in Anilin verwandeln, Indigo entfärben und so fort.[63])

Ebenso wie auf Reaktionen in Lösung wirkt der in Metallen okkludierte Wasserstoff auch auf Gasreaktionen beschleunigend ein. Hier kann die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, bei Abwesenheit von Ionen, nicht mehr auf Entwicklung von „Lokalströmen“ zurückgeführt werden. Man kann die Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit an der Grenzfläche zwischen Metalloberfläche und Gasraum vielleicht darauf zurückführen, daß der okkludierte Wasserstoff zum Teil in Form von Atomen vorhanden ist oder auch zum Teil in Form von Hydrüren, so daß als Reaktionsbahn mit geringerem chemischen Widerstand der Atom-Wasserstoff bezw. die zu vermutenden Hydrüre verfügbar wären. Platin und Palladium katalysieren die Verbindung des Wasserstoffs mit den Halogenen und Sauerstoff, sowie die Reaktion zwischen Stickoxyd und Wasserstoff, wobei Ammoniak entsteht[64]) u. a. m., nicht dagegen die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff. Eine Reihe von Wasserstoffverbindungen, namentlich organischer Natur, bewirkt die Gegenwart reduzierten Nickels.[65]) Z. B. werden die Oxyde des Kohlenstoffs in Methan verwandelt, Äthylen und Acetylen in Methan, Benzol in Hexahydrobenzol, Aldehyde und Ketone in Alkohole.

Es gibt noch einen anderen Kunstgriff, um dem Wasserstoff seine Trägheit zu benehmen. Dieser besteht darin, denselben in dem Augenblick, wo

er in Reaktion treten soll, erst aus seinen Verbindungen in Freiheit zu setzen. Man hat dann den Wasserstoff, wie man sagt, im „status nascens". In diesem Zustand bewirkt er eine Reihe von Reduktionen, namentlich organische, die der gasförmige bei gewöhnlicher Temperatur nicht veranlaßt. Um naszierenden Wasserstoff zu bekommen, läßt man die Amalgame des Natriums, Magnesiums oder Aluminiums auf Wasser (Reduktion der Aldehyde und Ketone) oder Metalle, wie Zink, Zinn, Eisen, auf Säuren (Reduktion der Nitrokörper in Amine) wirken, während in der gleichen Lösung die zu reduzierende Substanz zugegen ist. Auch die Zersetzung konzentrierter Jodwasserstofflösungen im zugeschmolzenen Rohr bei 150° bis 275° liefert naszenten Wasserstoff (Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe). Im letzteren Fall handelt es sich um Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Anwendun höherer Temperatur. Bei der Entwicklung von Wasserstoff durch Metalle haben wir zu berücksichtigen, daß die kleinsten (mikroskopischen oder inframikroskopischen) Wasserstoffbläschen, welche in der Flüssigkeit entstehen, unter hohem Druck stehen, der von der Oberflächenspannung des Wassers herrührt. Ostwald[66]) berechnet den Druck in einem Gasbläschen von molekularem Durchmesser (mit einem Radius von der Größenordnung 10^{-8} cm) unter Wasser zu 15000 Atm. Ferner ist nach Erfahrungen der Elektrolyse der Druck, mit dem sich Wasserstoff an gewissen Metallen, namentlich an Zinn, Blei, Zink und Quecksilber, entwickelt, ein ungeheuer großer. Man findet bei der elektrolytischen Abscheidung des Wasserstoffs, daß die Bildung von Gasblasen an den genannten Metallen nicht bei dem umkehrbaren Potential des Wasserstoffs stattfindet, sondern daß es hierzu einer gewissen „Überspannung" bedarf. Man muß sich vorstellen, daß das chemische Potential des Wasserstoffs oder seine Reduktionskraft, wenn er an diesen Metallen zur Abscheidung gelangt, um den Betrag der Überspannung gegen seinen Gaszustand unter gewöhnlichem Druck gesteigert ist. Die Überspannung hat gegen das umkehrbare Potential des Wasserstoffs von Atmosphärendruck (gemessen an Elektroden aus platiniertem Platin) folgende Beträge in Volt für die vier obengenannten Metalle[67]):

Sn : 0,53 Volt*)
Pb : 0,64 „
Zn : 0,70 „
Hg : 0,78 „

Demnach wird das Reduktionsvermögen des naszenten Wasserstoffs in ähnlicher Weise auf eine Vermehrung seiner freien Energie zurückzuführen sein, wie dies bei seiner elektrolytischen Abscheidung der Fall ist, wo seine chemische Aktivität bestimmt ist durch das Potential, mit dem er an der Elektrode entwickelt wird.

Wasserstoff verdrängt eine Anzahl Metalle aus ihren Oxyden. In der Kälte findet dies schon statt mit den Oxyden des Silbers und Palladiums, beim Erhitzen werden die Oxyde von Kupfer, Blei, Cadmium, Eisen, Cobalt, Nickel, Antimon usw. reduziert. Häufig, z. B. beim Eisen (siehe S. 50), handelt es sich hierbei um Reaktionen, welche bei analytisch faßbaren Verhältnissen der reagierenden Gase, Wasserstoff und Wasser, zum Stillstand kommen. Allgemein genommen schreitet die Reduktion so weit fort, bis die jeweilige Bildungsenergie des Oxyds der jeweiligen Bildungsenergie des

*) Vergl. „Elektrolyse des Wassers", S. 85.

Wassers gleich geworden ist. Soll z. B. Zinkoxyd durch Wasserstoff reduziert werden, so haben wir nach Bodländer[68]) die freie Bildungsenergie des Zinkoxyds:

$$Zn + \frac{1}{2}O_2 = ZnO + (85800 - 30,8\ T + 2,29\ T \log p_{O_2})\ cal,$$

derjenigen des Wassers*):

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + \left(57600 - 22,4\ T + 2,29\ T \log \frac{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}}{p^2_{H_2O}}\right) cal$$

gleichzusetzen. p_{O_2}, der Partialdruck des Sauerstoffs, fällt dann heraus und wir behalten eine Gleichung übrig zwischen p_{H_2} und p_{H_2O}, den Partialdrucken des Wasserstoffs und Wassers (in Atmosphären), und der absoluten Temperatur T. Wir erfahren so z. B., daß bei 1000° C Zinkoxyd durch Wasserstoff von Atmosphärendruck eben noch reduzierbar ist, wenn der Partialdruck des Wasserdampfes 0,76 mm Hg nicht übersteigt. Wir haben nämlich die Gleichung:

$$85800 - 30,8 \cdot 1273 = 57600 - 22,4 \cdot 1273 + 2,29 \cdot 1273 \log \frac{1}{x^2}$$

$$x = 0,001\ Atm.$$

Es würde also weniger als der tausendste Teil des Wasserstoffs ausgenützt. — Ganz entsprechend bestimmt sich die Reduktion des Eisenoxyduls durch Wasserstoff, durch dessen freie Bildungsenergie[68]):

$$Fe + \frac{1}{2}O_2 = FeO + (64600 - 25,9\ T + 2,29\ T \log p_{O_2})\ cal.$$

Zu bemerken ist, daß in diesen Formeln die Wärmetönungen der betreffenden Reaktionen unabhängig von der Temperatur genommen sind, worin eine gewisse Vernachlässigung liegt.

Wasserstoffion. Eine große Zahl von Wasserstoffverbindungen ist durch eine Reihe von gemeinschaftlichen Eigenschaften ausgezeichnet, welche dieselben in wäßriger Lösung zeigen. Zu diesen gemeinsamen Eigenschaften gehören: der saure Geschmack, die Rötung des blauen Lackmusfarbstoffs und die Entwicklung von Wasserstoff in Berührung mit Metallen, wie Zink oder Magnesium. Außerdem sind diese Wasserstoffverbindungen, welche nach ihrem Geschmack als Säuren bezeichnet werden, Elektrolyte. Der den Säuren gemeinsame, unabhängig von ihrer sonstigen unterschiedlichen Beschaffenheit reagierende Bestandteil, der dieselbe Zusammensetzung wie der Wasserstoff besitzt, heißt Wasserstoffion. Bei der Elektrolyse der Säuren erweist sich das Wasserstoffion als Träger der positiven Elektrizität, indem es in der Richtung des positiven Stromes wandert und sich kathodisch ausscheidet. Man muß daher Wasserstoffion als positiv elektrisch geladenen Wasserstoff ansehen und zwar haftet an einem Gramm Wasserstoff die Menge von 96540 Coulombs. Insofern die Eigenschaften des Wasserstoffions in den Lösungen der Säuren unabhängig von deren elektrolytisch zur Anode wandernden Bestandteilen, den Anionen, sind, nennen wir das Wasserstoffion in der Lösung »frei« existierend. Lösungen, welche chemisch gleichwertige Mengen von Säuren enthalten, haben im allgemeinen nicht denselben Gehalt an Wasserstoffion. Dies zeigt sich schon an verschieden stark saurem Geschmack, verschiedener Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung mit Metallen, genauer an verschiedenem elektrischen Widerstand, an den katalytischen Wirkungen der Säuren und am unmittelbarsten an dem je nach seiner Konzentration verschiedenen Potential des Wasserstoffions. Derjenige Anteil

*) Genauere Ausdrücke für die Bildungsenergie des Wassers siehe unter „Wasser".

des Wasserstoffgehalts einer Säure HA, der in ihrer Lösung nicht als Wasserstoffion H· vorhanden ist, muß offenbar in chemischer Bindung mit dem immer in äquivalenter Menge auftretenden Anion A′ geblieben sein, so daß wir in der Lösung einer Säure jedenfalls immer dreierlei Bestandteile vorliegen haben, die beiden Ionen H· und A′ und den neutralen HA, zwischen denen ein Gleichgewicht der elektrolytischen Dissoziation besteht

$$H^{\cdot} + A' \rightleftarrows HA,$$

welches durch das Massenwirkungsgesetz (Ostwaldsches Verdünnungsgesetz) beherrscht wird. Die Stärke der Säuren, d. h. das Verhältnis ihrer gegenseitigen Verdrängung aus den entsprechenden Salzen, ist proportional dem Betrag ihrer elektrolytischen Dissoziation bezw. ihrem Gehalt an Wasserstoffion.

Eine unmittelbar sinnfällige Eigenschaft des Wasserstoffions ist der saure Geschmack. Demnächst ist seine elektrolytische Wanderungsgeschwindigkeit eine wichtige Größe. Der Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit einer Säure HA bei unendlicher Verdünnung λ_∞ setzt sich aus zwei additiven Komponenten zusammen, $\lambda_\infty = u + v$, deren eine, u, nur vom Wasserstoffion und deren andere, v, nur vom Anion abhängt. u heißt die Wanderungsgeschwindigkeit oder Beweglichkeit des Wasserstoffions. Sie ergibt sich aus der maximalen Leitfähigkeit starker Säuren nach Abzug der Wanderungsgeschwindigkeiten der betreffenden Anionen. Indessen führen die Bestimmungen der wahren maximalen Leitfähigkeit verschiedener Säuren zu etwas verschiedenen Werten der Wanderungsgeschwindigkeit, indem jene Bestimmungen mit gewissen Extrapolationen behaftet sind und durch die Leitfähigkeit des Wassers getrübt sein können. Kohlrausch[69]) gibt für die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions bei 18° C: $u_{18} = 318$ (reziproke Ohm) und für deren Veränderlichkeit mit der Temperatur:

$$u_t = 318\,[1 + 0{,}0154\,(t-18) - 0{,}000033\,(t-18)^2].$$

Für t = 25 folgt u = 352. Nach Ostwald-Luther[70]) sind diese Werte wahrscheinlich etwas zu hoch; nach diesen Autoren ist zu setzen $u_{18} = 314$ und $u_{25} = 347$. Einen noch höheren Wert als Kohlrausch geben Noyes und Sammet[71]), nämlich $u_{25} = 364{,}9$. Dagegen sind neuerdings Rothmund und Drucker[72]) bei ihrer Untersuchung der elektrolytischen Dissoziation der Pikrinsäure zu der Überzeugung gekommen, daß die wahren Endwerte der Säuren etwas kleiner angenommen werden müssen als bisher gefunden. Aus ihren Versuchen (Leitfähigkeit der Pikrinsäure in Kombination mit ihrer Verteilung zwischen Wasser und Benzol) ergibt sich als wahrer Wert: $u_{25} = 338$. Dieser Wert verdient augenblicklich wohl das größere Zutrauen, namentlich weil er für die starken Säuren zu Dissoziationsgraden führt, die sich dem Massenwirkungsgesetz zum Teil sehr gut, immer aber weit besser fügen als die anderen mit größerem λ_∞ berechneten. Für 18° C ergibt sich aus den besten neueren Bestimmungen der Leitfähigkeit und Überführung der Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure nach Drucker[72a]) die Beweglichkeit des Wasserstoffions $u_{18} = 313$, während Kohlrausch[72b]) neuerdings $u_{18} = 315$ gesetzt haben will.

Wasserstoffion hat die Eigenschaft, eine Reihe von Reaktionen zu beschleunigen, darunter namentlich Hydrolysen, z. B. die Katalyse der Ester, die Inversion und Multirotation der Zucker und viele andere. Es sind auch einige Fälle bekannt, wo Wasserstoffion antikatalytisch wirkt; dies kommt vor bei der Einstellung des Keto-Enol-Gleichgewichts[73]), bei der Bildung und dem Zerfall der Hydrosulfitverbindungen[74]) der Arabinose, Glucose u. a.

Die katalytischen Eigenschaften des Wasserstoffions finden häufige analytische Verwendung zur Bestimmung seiner Konzentration. Die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers und der Katalyse des Methylacetats, die bequem polarimetrisch, bezw. titrimetrisch gemessen werden können, ist proportional dem Gehalte der Lösung an Wasserstoffion. So ist die Konstante der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker in zehnproz. Lösung bei 48,18° für die Konzentration von n Millimol $H^{\cdot}/l = n \cdot 0{,}000185$[74a]). Ebenso läßt sich die Reaktion zwischen Jodion und Jodation, die jodometrisch leicht und genau gemessen werden kann, verwenden. Ihre Geschwindigkeit ist dem Quadrate der Konzentration des Wasserstoffions proportional. Über eine Anwendung dieses Verfahrens zur Bestimmung von Hydrolysen vergl. J. Sand.[74b]) Von Bredig und Fraenkel[74c]) ist die Katalyse von Diazoessigsäureäthylester zu einer empfindlichen volumetrischen Methode der Wasserstoffionkonzentration ausgebildet worden.

Da Wasserstoffion als ein vom gewöhnlichen Wasserstoff unterschiedener Stoff zu behandeln ist, so muß jener auch einen anderen Energieinhalt wie dieser haben, mit anderen Worten, beim Übergang des einen in den andern wird eine bestimmte Wärmetönung auftreten, entsprechend dem Vorgang: $2H^{\cdot} = H_2$. Die Kenntnis dieser Wärmetönung ist nicht unmittelbar zugänglich, da wegen der ungeheuren elektrischen Ladung eine einzelne Ionisation nicht ausführbar ist. Indessen kann man zur Kenntnis der fraglichen Wärmetönung auf folgendem von Ostwald[75]) angegebenen Wege gelangen. Der Vorgang in der Daniellschen Kette besteht in der Ionisation des Zinks und und Entionisation des Kupfers. Demnach ist die Reaktionswärme q für die Verdrängung des Kupfers durch Zink gleich der Differenz der Ionisationswärmen des Zinks und Kupfers: $q = j_{Zn} - j_{Cu}$. Führt man diese Differenz an Stelle von q in die Gleichung der Voltaschen Kette: $E = q + T\frac{dE}{dt}$ ein und bemerkt, daß die elektromotorische Kraft E sich zusammensetzt aus den beiden Potentialsprüngen π_{Zn} und π_{Cu} an den Elektroden, so erhält man:

$$\pi_{Zn} - \pi_{Cu} = (j_{Zn} - j_{Cu}) + T\frac{d\pi_{Zn} - d\pi_{Cu}}{dT}.$$

Nun gilt auch für jede einzelne Elektrode $\pi = j + T\frac{d\pi}{dT}$, wo j die in Volt ausgedrückte Ionisationswärme pro Valenz eines beliebigen Ions bedeutet. Es genügt daher die Bestimmung einer einzigen Ionisationswärme, um aus bekannten Wärmetönungen sämtliche zu bestimmen und es ist dazu erforderlich, den Temperaturkoeffizienten des Potentials einer Metallelektrode zu ermitteln, was durch Messung des Potentialunterschieds geschehen kann, den zwei verschieden warme Elektroden desselben Metalls, die in die Lösung ihrer Salze eintauchen, annehmen. So ergibt sich z. B. $Zn^{\cdot\cdot} = Zn - 33100$ cal. Nun entwickelt anderseits die Auflösung von Zink in Salzsäure eine Wärmemenge von 34200 cal, also

$$\begin{array}{lrcl} & Zn + 2H^{\cdot} & = & Zn^{\cdot\cdot} + H_2 + 34200 \text{ cal} \\ & Zn & = & Zn^{\cdot\cdot} \qquad + 33100 \text{ cal} \\ \text{daher} & 2H^{\cdot} & = & H_2 + 1100 \text{ cal.} \end{array}$$

Somit ist die Energie des Wasserstoffions der des gasförmigen Wasserstoffs nahe gleich. Die Differenz von 1100 cal überschreitet nämlich nicht viel die Unsicherheit der Rechnung. Es folgt daraus, daß die Ionisations-

wärmen der Metalle in erster Annäherung ihrer Lösungswärme in verdünnten Säuren gleich sind. Dies gilt unter der bisher freilich noch zweifelhaften Voraussetzung, daß das Potential der Normal-Kalomelelektrode +0,560 Volt der Wahrheit entspricht.

Die freie Bildungsenergie des Wasserstoffions wird durch das Potential des gasförmigen Wasserstoffs gegen die Lösung seines Ions gemessen und hängt von dessen Konzentration, sowie von dem Gasdruck ab. In Formeln haben wir für den Potentialsprung π einer Wasserstoffelektrode:

$$\pi = \pi_0 + RT \ln c_{H^{\cdot}} - \frac{1}{2} RT \ln p_{H_2}.$$

Hier bedeutet T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante $= 0{,}861 \cdot 10^{-4}$ Volt, $c_{H^{\cdot}}$ die Konzentration des Wasserstoffions (in Molen pro Liter) und p_{H_2} den Gasdruck des Wasserstoffs in Atmosphären. Der Faktor $\frac{1}{2}$ rührt daher, daß ein Mol Wasserstoff bei seinem Übertritt in Lösung zwei Valenzladungen aufnimmt. π_0 ist der Wert des Potentials, den π annimmt, wenn $c_{H^{\cdot}} = 1$ und $p_{H_2} = 1$ ist. Nach zahlreichen übereinstimmenden Messungen[76]) beträgt derselbe $\pi_0 = -0{,}283$ Volt bei 25^0 C gegen das Potential der Normalkalomelelektrode als Nullpunkt. π_0 mißt die Tendenz des Wasserstoffs zur Ionenbildung oder die Haftintensität des Wasserstoffions oder ihre Elektroaffinität. Sie ist, verglichen mit edlen und unedlen Metallen, von mittlerer Größe (zwischen der Elektroaffinität des Bleis und Kupfers) und wird deshalb von Nernst als Nullpunkt gewählt.

Aus der Formel geht hervor, daß die elektromotorische Kraft einer Kette, die aus zwei gegeneinander geschalteten Wasserstoffelektroden von demselben Druck besteht, deren Wasserstoffionkonzentrationen aber verschieden sind, gegeben ist durch:

$$E = \pi' - \pi = RT \ln \frac{c'_{H^{\cdot}}}{c_{H^{\cdot}}} = 0{,}0002\, T \log \frac{c'_{H^{\cdot}}}{c_{H^{\cdot}}} \text{ Volt.}$$

Hiernach kann man die Konzentration an Wasserstoffion $c'_{H^{\cdot}}$ irgendeiner vorgelegten Lösung elektrometrisch bestimmen, indem man ein mit Wasserstoff beladenes platiniertes Platinblech in sie hängt und diese Elektrode kombiniert mit einer zweiten ebensolchen, die in normale Säurelösung taucht. Man kann hiermit nicht allein die Acidität, sondern auch die Alkalität einer Lösung bestimmen, denn es ist*) $c_{H^{\cdot}} \cdot c_{OH'} = \text{const}$, so daß die Kenntnis des Wasserstoffiongehalts stets auch deren Hydroxyliongehalt mitbestimmt.

Schaltet man zwei Wasserstoffelektroden mit verschiedenem Gasdruck gegeneinander, während die Wasserstoffionkonzentration an beiden Elektroden dieselbe ist, so erhält man aus der oben gegebenen Formel:

$$E = \pi' - \pi = \frac{1}{2} RT \ln \frac{p'_{H_2}}{p_{H_2}} = 0{,}0001\, T \log \frac{p'_{H_2}}{p_{H_2}} \text{ Volt.}$$

(Die Beziehung ergibt sich unmittelbar aus der Vergleichung der Ausdehnungsarbeit von 1 Mol Wasserstoff vom Drucke p' auf den Druck p: $RT \ln \frac{p'}{p}$ mit der beim Übergang von 1 Mol Wasserstoff von der einen Elektrode zur anderen zu gewinnenden elektrischen Arbeit: 2 FE. Es bedeutet F die Ladung einer Valenz in Coulombs; der Faktor 2 rührt daher, daß für H_2 zwei Valenzladungen aufgenommen werden.) Mit Hilfe dieser Formel

*) Siehe unter „Wasser". Daselbst auch über die Verwendung der Formel zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Wassers.

lassen sich die Drucke berechnen, bei denen Wasserstoff mit verschiedenen Metallen und deren Salzlösungen im Gleichgewicht steht, wenn man für E die Spannungen einsetzt, die die betreffenden Metalle in den Lösungen ihrer Salze mit einer Wasserstoffelektrode in normaler Säure zur Voltaschen Kette kombiniert zeigen, und $p_{H_2} = 1$ setzt. p'_{H_2} gibt dann den Gleichgewichtsdruck an; d. h. den Druck, den der Wasserstoff haben müßte, um mit dem betreffenden Metall zur Kette kombiniert die elektromotorische Kraft Null zu ergeben, oder, anders ausgedrückt, um mit dem Metallsalz (von normaler Konzentration) reaktionslos zu sein. Entsprechend den großen Energieunterschieden erhält man durchgehends Drucke von ungeheurer Größe oder Kleinheit, z. B.[77]): für Zink $3,2 \times 10^{25}$ Atm., für Blei $3,1 \times 10^{4}$ Atm., für Kupfer $1,8 \times 10^{-13}$ Atm. usf.

Zur praktischen Herstellung von Wasserstoffelektroden verwendet man meist Platin- oder Palladiumbleche, erstere zweckmäßig platiniert, und läßt sie zum größeren Teil in den Gasraum, zum kleineren in den Elektrolyten eintauchen. Sie bedürfen einiger Zeit, um sich mit Wasserstoff zu sättigen, geben jedoch leicht bis auf Bruchteile von 1 Millivolt definierte Werte.[78]) Es ist sowohl wegen dieser guten Reproduzierbarkeit wie auch besonders wegen ihrer ziemlich zentralen Stellung in der Reihe der bekannten chemischen Potentiale von Nernst[79]) empfohlen worden, die Wasserstoffelektrode als Bezugselektrode zu verwenden und ihr willkürlich den Wert Null zu erteilen. Ostwald[80]) hat dagegen hervorgehoben, daß die Wasserstoffelektrode sich als Normalelektrode schlecht eignet wegen ihres bedeutenden Druckkoeffizienten, der 1 Millivolt für $^1/_{29}$ Atm. beträgt. Der Einfluß des Druckes auf das Potential der Wasserstoffelektrode gehorcht nach Wulf[80a]) den Forderungen der Theorie.

Entsprechend der mäßigen Elektroaffinität des Wasserstoffions hat es eine mäßige Tendenz, komplexe Ionen zu bilden. So bildet das Wasserstoffion mit Ammoniak und seinen Derivaten (wie Trimethylamin, Anilin, Pyridin) das Ammonium und dessen Derivate.*) Auch die Kationen der Oxoniumsalze können als komplexe Wasserstoffionen aufgefaßt werden, nämlich als Addition eines neutralen Moleküls, wie Äthyläther, an Wasserstoffion. Man will damit sagen, daß zwischen Wasserstoffion und Stoffen, wie Ammoniak, Äthyläther, Dimethylpyron[81]) usw., eine Verwandtschaft besteht, welche zu mehr oder minder totaler Verbindung führt. — Als weitere komplexe Wasserstoffionen kann man die Anionen der sauren Salze, z. B. HSO_4', HF_2', HCO_3', HC_2O_4' usw.[82]), betrachten. Über diese Ionen wird an anderer Stelle gehandelt werden.

Über die Verbindungen des Wasserstoffs siehe bei den betreffenden Elementen. Hier anschließend werden die Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff, nämlich Wasser und Wasserstoffperoxyd, beschrieben.

Wasser, H_2O. Verbindungsgewicht: 18,02.

Geschichtliches. Daß Wasser durch Verbrennen von Wasserstoff an der Luft entsteht, erkannte Cavendish[83]) im Jahre 1781. Einige Jahre später, 1789, bereiteten Lavoisier und Meunier in einem berühmt gebliebenen Versuche eine größere Menge Wasser, indem sie ein Gemisch von Wasser-

*) Die Auffassung des Ammoniums als $[H . NH_3]^{\cdot}$ rührt von Werner u. Miolati her. Ztschr. phys. Chem. **12**, 35, 1893.

stoff und Sauerstoff, welche getrennt zweien Gasometern entströmten, zur Explosion brachten. Die Zusammensetzung des Wassers aus zwei Volumen Wasserstoff und ein Volumen Sauerstoff wurde 1805 von Gay-Lussac und Humboldt festgestellt, seine Zusammensetzung aus 1 Gewichtsteil Wasserstoff und 8 Gewichtsteilen Sauerstoff wurde 1820 durch Berzelius und Dulong erwiesen.

Vorkommen. Das Wasser bildet gasförmig einen Bestandteil der Atmosphäre, flüssig ist es auf der Erdoberfläche allgemein verbreitet und bedeckt als Meer den größeren Teil derselben, fest tritt es als Eis gesteinsbildend an den Polen auf.

Regenwasser und die zirkulierenden Gewässer sind niemals rein, letztere enthalten die löslichen Salze des Erdbodens, ersteres die Bestandteile der Atmosphäre gelöst: Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Kohlensäure, Ammoniak, Ammoniumnitrit und -nitrat, sowie Staub und organische Keime.

Reinigung. Zur Darstellung reinen Wassers kann man das natürliche partiell gefrieren lassen; hierbei scheidet sich reines Eis ab, während die Verunreinigungen in der Mutterlauge verbleiben. Gewöhnlich wird das Wasser zur Reinigung destilliert. Um die organischen Verunreinigungen zu zerstören, fügt man zum Wasser etwas Kaliumpermanganat, läßt einen Tag stehen, macht hierauf das Wasser mit etwas Natron oder Barythydrat alkalisch und destilliert. Solches Wasser kann noch Ammoniak enthalten; es wird zur Befreiung davon ein zweites Mal destilliert mit etwas Kaliumhydrosulfat.[84]) Soll das destillierte Wasser frei sein von gelösten Gasen, namentlich Kohlensäure, so führt man die Destillation im Vakuum aus. Die Glasgefäße, in denen reines Wasser aufbewahrt wird, müssen längere Zeit mit heißem Wasser und Dampf ausgelaugt werden, um weiterhin vom Wasser schwerer angreifbar zu sein. Dasselbe gilt von den zur Destillation zu verwendenden Glasgefäßen. Das Kühlrohr des Destillierapparates besteht zweckmäßig aus Silber oder Zinn ohne Bleilötungen.[85])

Die Phasen des Wassers. Außer dem gasförmigen und flüssigen Wasser sind drei Eisarten bekannt, von denen zwei nur bei sehr hohen Drucken beständig sind. Zwischen diesen Phasen sind drei stabile Tripelpunkte aufgefunden worden, nämlich zwischen den drei Eisarten, zwischen zwei Eisarten und Wasser und zwischen einer Eisart (dem gewöhnlichen Eis), Wasser und Dampf. Dieser letztere Tripelpunkt besitzt die Parameter

$$+0{,}0074^{0}\ C \text{ und } 4{,}6 \text{ mm Hg.}^{*})$$

Es schneiden sich in ihm die Dampfdruckkurve des Eises und des Wassers und es entspringt von ihm die Schmelzdruckkurve des Eises.

Der Schmelzpunkt des Eises, der bei Atmosphärendruck in offenem Gefäß bestimmt wird, und definitionsgemäß bei $0{,}0^0$ C liegt, ist von dem Tripelpunkt zu unterscheiden. Bei diesem stehen Eis und Wasser unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes, bei jenem unter dem Druck von 1 Atm. Die Tension des mit Wasser oder Eis koexistierenden Wasserdampfes bei $0{,}0^0$ C, wenn Wasser und Eis unter 1 Atmosphäre Pressung stehen, ist etwas höher, als der Dampfdruck 4,6 mm beim Tripelpunkt. Übrigens ist die Tension über gepreßtem Eis im allgemeinen nicht identisch mit der über gleich gepreßtem Wasser bei derselben Temperatur, so daß Wasser mit Eis

---

*) Genauer 4,604 mm, wenn Regnaults Bestimmung der Tension des Wassers bei $0{,}0^0$ C mit 4,600 mm als streng richtig genommen wird.

bei Atmosphärendruck und ihre gesättigten Dämpfe nicht im Gleichgewicht stehen; vergl. Fig. 4 auf S. 67.

Die Dampfdruckkurve des Wassers kann unterhalb des Tripelpunktes eine Strecke weit verfolgt werden, indem das Wasser unterkühlt werden kann, wenn Berührung mit Eis vermieden wird. Dagegen war es bis jetzt unmöglich, Eis im metastabilen Zustande zu erhalten, d. h. seine Schmelzung oberhalb des Tripelpunktes zu vermeiden. Die Dampfdruckkurve des Eises steigt steiler an, als die des Wassers, da ja die Verdampfungswärme des ersteren größer als die des Wassers ist. Unterhalb des Tripelpunktes muß daher der Dampfdruck des Wassers größer sein als der des Eises und zwar beträgt der Unterschied in mm Hg nach Juhlin[86]):

Temperatur °C	Dampfdruckdifferenz mm Hg
0	0
— 2,5	0,083
— 5,0	0,135
—10,0	0,198
—15,5	0,214
—20,0	0,199

Der Dampfdruck des Wassers beträgt nach Regnault[87]):

Temperatur °C	Druck in mm Hg	Temperatur °C	Druck in mm Hg
—20°	0,927	75°	288,517
—15°	1,400	90°	525,450
—10°	2,078	100°	760,000
— 5°	3,113		Druck in
0°	4,600		Atm.
5°	6,534	120°	1,96
10°	9,165	145°	4,1
15°	12,699	160°	6,1
20°	17,391	170°	7,85
25°	23,550	180°	9,9
30°	31,548	200°	15,4
50°	91,982	225°	25,0

Der weitere Verlauf ist aus der beistehenden Kurventafel Fig. 1 von Cailletet und Collardeau zu entnehmen. Die Dampfdruckkurve endet nach Cailletet und Collardeau bei 365° und 200 Atm. im kritischen Punkt.

Über das kritische Volum besteht keine Übereinstimmung. Auf das Volum des Gases bei 0° C und Atmosphärendruck als Einheit bezogen, beträgt das kritische Volum des Wassers nach Nadejdine[89]) 0,00187; nach Batelli[90]) 0,00386.

Wenn beim Erhitzen des Wassers seine Dampfspannung so groß geworden ist, daß sie den auf ihm lastenden äußeren Druck eben zu überwinden vermag, so entwickeln sich Dampfblasen im Inneren der Flüssigkeit: es tritt Sieden ein. Beim gewöhnlichen Druck findet dies in der Nähe von 100° C statt, jedoch kann die Erscheinung sehr weit (bis zu 182°) verzögert werden, wenn in glattwandigen Gefäßen gasfreies Wasser, wie es durch Schmelzen von Eis unter einer Öldecke erhalten wird[88]), erhitzt wird. Die schließliche Aufhebung der Überhitzung findet dann mit explosionsartiger Gasentwicklung statt.

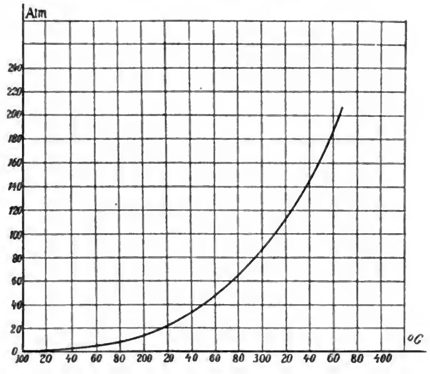


Fig. 1.

Die Schmelzdruckkurve OC, welche in dem Tripelpunkte, dem Punkte O des nebenstehenden Diagramms Fig. 2, entspringt, ist linksläufig, entsprechend dem Umstande, daß das Wasser beim Erstarren sich ausdehnt (um $^1/_{11}$ seines Volums). Es wird daher der Schmelzpunkt durch Druck erniedrigt und zwar beträgt in der Nähe des Tripelpunkts die Erniedrigung pro Atmosphäre 0,0075°, wie sich (nach J. Thomson, 1849) aus der Gleichung $dt/dp = T\,dv/Q$ nach Einsetzung der Zahlenwerte für die Schmelzwärme pro Gramm $Q = 80,3$ cal $= 80,3/24,25$ Literatmosphären, für die Ausdehnung pro Gramm $dv = (0,001091 - 0,001)$ Liter und für $T = 273$ abs. Grade berechnet. Der Schmelzpunkt des Eises unter 1 Atmosphäre gilt als Nullpunkt der Thermometerskala nach Celsius. Die Schmelzdruckkurve ist keine gerade Linie, sondern nach Tammann[91]) gegen die Druckachse gekrümmt, indem bei hohen Drucken die Werte von dt/dp wachsen, wie folgende Tabelle der Schmelzdrucke des Eises zeigt:

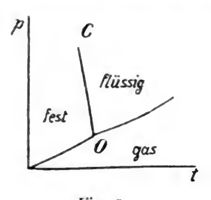


Fig. 2.

p	$-t$	$-\frac{dt}{dp}$
1	0	0,0074
336	2,5	0,0090
615	5,0	0,0091
890	7,5	0,0094
1155	10,0	0,0100
1410	12,5	0,0166
1625	15,0	0,0119
1835	17,5	0,0121
2042	20,0	0,0133
2200	22,1	

Beim Drucke von 2200 Atm. und —22,1° C endet die Kurve, indem sie hier einmündet in einen zweiten Tripelpunkt, mit den Phasen Eis_I (ge-

wöhnliches Eis), Eis_3 und Wasser. Vgl. Punkt D der nebenstehenden Figur 3. Die Schmelzkurve DF von Eis_3, welche dort entspringt, ist zum Unterschied von Eis_1 rechtsläufig, da Eis_3 unter Ausdehnung schmilzt.[91]) Bei $-17{,}3^0$ schmilzt Eis_3 unter 3605 Atm. (Punkt F). Die Umwandlung von Eis_1 in Eis_3 geht mit einer Volumverkleinerung von 0,193 ccm pro Gramm vor sich. Hieraus und aus den Richtungen im Punkte D läßt sich schätzen, daß die Ausdehnung beim Schmelzen von Eis_3 etwa 0,05 ccm beträgt und die Schmelzwärme 70 cal pro Gramm. — Die Kurve DK entspricht der Umwandlung von Eis_1 in Eis_3. Diese findet statt bei der Kompression von Eis_1 bei Temperaturen unterhalb D. Bei sehr tiefen Temperaturen entsteht aber bei der Kompression von Eis_1 eine andere Eisart, nämlich Eis_2. Tammann stieß nämlich bei der Kompression von Eis_1 auf zwei Umwandlungs-

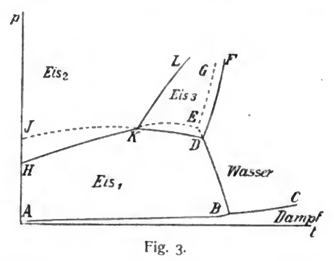


Fig. 3.

kurven DKI und HKE, welche sich im Punkte K durchkreuzen (ihre metastabilen Teile sind punktiert). Dies ist der Tripelpunkt $Eis_1 Eis_2 Eis_3$. Er hat nach Tammann die Parameter -37^0 C und 2240 Atm. Von K muß eine Umwandlungskurve KL ausgehen für $Eis_2 \longrightarrow Eis_3$, welche Tammann jedoch nicht aufgefunden hat. Roozeboom[92]) nimmt dieselbe rechtsläufig an. Dagegen konnte Tammann Punkte der metastabilen Kurve EG bestimmen, der Schmelzkurve von Eis_2. — Zur Vervollständigung des Bildes ist in der Figur noch der Punkt B eingetragen, der Tripelpunkt Eis_1, Wasser, Dampf.

Der Punkt B verschiebt sich, wenn die feste oder flüssige Phase oder beide gepreßt werden, wenn also im System ungleichförmiger Druck herrscht. Durch Pressung wird der Dampfdruck der gepreßten Phase im Verhältnis der spezifischen Volumina dieser und des Dampfes erhöht[93]), wie sich durch Betrachtung einer senkrechten Röhre ergibt, die mit Wasser gefüllt, unten mit einer halbdurchlässigen Wand verschlossen und im Gleichgewicht mit ihrem gesättigten Dampfe ist. Da nun Eis ein größeres Volumen hat, als Wasser, so ist die Dampfdruckerhöhung für gleiche Pressung bei jenem größer als bei diesem. Hiernach läßt sich graphisch leicht ersehen, welche Schmelzpunktsverschiebung des Eises eintreten wird, wenn Eis oder Wasser oder beide zugleich gepreßt werden. Es mögen in nebenstehender Figur 4 l_o und und s_o die Dampfdruckkurven des Wassers und Eises bedeuten. Sie schneiden sich bei der Temperatur a $(= + 0{,}0074^0$ C), l_p und s_p stellen die Kurven für die gepreßten Phasen vor. Man erkennt wie durch Pressung beider

Phasen der Schmelpunkt bis b erniedrigt wird, durch Pressung des Eises allein aber bis d, während Pressung des Wassers einen Schmelzpunktanstieg bis c zur Folge hätte. Das erwähnte Gesetz führt zur Beziehung ad/ab = $V_{fest}/V_{fest} - V_{flüssig}$. (Die indizierten V sind die spezifischen Volumina von Eis und Wasser.) ab ist nach dem früheren —0,0075° pro Atmosphäre. Das

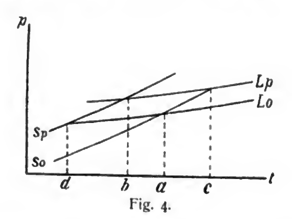


Fig. 4.

Verhältnis des Eisvolums zur Volumänderung beim Gefrieren ist etwa 12; daher wird die Gefrierpunktserniedrigung bei Druck auf dem Eise allein 0,09° pro Atm.[92]) Dieser Umstand spielt in der Natur bei der Gletscherbildung (der Regelation) die Hauptrolle.

Eigenschaften des Wasserdampfes. Die Dichte des Wasserdampfes ist die normale, nämlich bezogen auf Sauerstoff = 32 findet sie Regnault zu 18,0, Gay-Lussac zu 18,01, Leduc zu 18,1, während das Formelgewicht H_2O den Wert 18,02 verlangt.

In der Nähe der Sättigung machen sich indessen Abweichungen bemerkbar, die auf eine beginnende Polymerisierung schließen lassen. A. Winkelmann[93a]) findet für die relativen Dichten $d = \frac{\gamma}{\gamma_1}$ des gesättigten Wasserdampfes bezogen auf Luft die folgende Werte:

Druck des gesättigten Wasserdampfes in Atm.	Temperat. ° C	Dichte des gesättigten Wasserdampf. γ	Dichte der Luft γ_1	Relative Dichte $d = \frac{\gamma}{\gamma_1}$
1/2	81,71	0,3153	0,49765	0,63357
1	100,00	0,6059	0,94646	0,64026
2	120,60	1,1631	1,7939	0,64838
3	133,91	1,7024	2,6028	0,65400
4	144,00	2,2303	3,3864	0,65860

Der vom normalen Molekulargewicht (18,02) geforderte Wert der relativen Dichte wäre d = 0,6224. Die gefundenen Werte würden bei Gültigkeit der Gasgesetze zu Molekulargewichten zwischen 18,33 und 19,06 führen.

Die mittlere spezifische Wärme bei konstantem Druck beträgt nach kalorimetrischen Messungen zwischen 100 und 800° C nach Holborn und Henning[94]) $c_p = 0{,}4460\ (1 + 0{,}000096\ t)$ cal. Aus Explosionsdrucken berechnet Langen[36]) dieselbe Größe für Temperaturen von 1100° C aufwärts $c_p = 0{,}44\ (1 + 0{,}00027\ t)$.

Eigenschaften des Eises. Das Eis kristallisiert hexagonal; es ist durchsichtig, wenn es homogen erstarrt ist. Die Schneekristalle bestehen aus sternförmig angeordneten Verwachsungen von Prismen, die ungefähr unter 60° und 120° Neigung aneinander stoßen. In dicken Schichten hat Eis dieselbe blaue Farbe, wie das Wasser. Die Leitfähigkeit für Wärme ist gering, diejenige für Elektrizität von derselben Größenordnung wie die des Wassers, jedoch kaum genau bekannt, da das Eis meist von feinen Kanälchen durchsetzt ist, die eine wäßrige Lösung der daselbst angereicherten Verunreinigungen enthalten. Härte 1,5. Spezifisches Gewicht 0,918 (Brunner[95]), 0,922 (Duvernoy[96]), 0,91674 bezogen auf Wasser von 0° C (Bunsen[97]). Linearer Ausdehnungskoeffizient zwischen —10° und 0° C[98]: 0,0000507. Mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und —20° C 0,5017 cal. Daher die Molarwärme 9,0 cal (Regnault). Schmelzwärme: 79,06 cal nach Regnault[99], 80,025 cal (mittlere Calorien) nach Bunsen[97], 79,91 cal nach A. W. Smith.[100]) Die molare Schmelzwärme wird mit Bunsens Wert: 1440 cal. Der Brechungsexponent des ordentlichen Strahles für gelbe Strahlen (Na) ist 1,30911 (Pulfrich[101]). Die Dielektrizitätskonstante beträgt bei —18° C 3,16.[101a])

Eigenschaften des Wassers. Die Farbe des reinen, doppelt destillierten und staubfreien oder mit einem farblosen Elektrolyten, z. B. Zinkchlorid, optisch leer gemachten Wassers ist, durch eine Schicht von einigen Metern hindurch gesehen, blau. Sein Absorptionsspektrum zeigt nebenstehendes Diagramm. Die Farbe der natürlichen Gewässer weicht von der des reinen Wassers wegen der in ihnen gelösten und suspendierten Stoffe ab. Ferrocarbonat und Kalksalze machen die Wasserfarbe grün[102]), Gehalt an gelösten organischen Stoffen (Huminsubstanzen) gelblichgrün bis gelb. Dementsprechend kann man blaue, grüne, gelbgrüne und gelbe Seen unterscheiden (vgl. die Diagramme der Absorption des Achen-, Kochel- und Staffelsees (Fig. 5.) Auf die Trübung der Gewässer läßt sich deren Farbe nicht allgemein zurück-

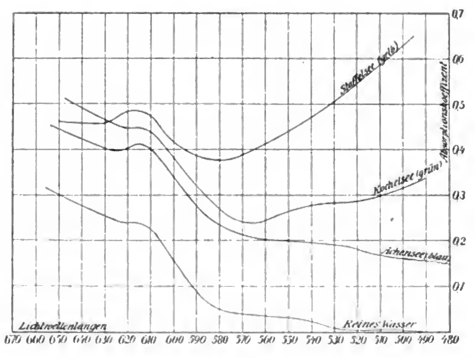


Fig. 5.

führen, doch spielt bei der grünen Farbe der Meere in der Nähe der Küste die Trübung, also die Reflexion kurzwelligen Lichtes an kleinen suspendierten Teilchen, sicher auch eine Rolle.[103, 103a])

Das spezifische Gewicht des Wassers bei 4^0 C, wo dasselbe ein Dichtemaximum aufweist, wird als Einheit der Dichte angenommen. Die wahre Temperatur des Dichtemaximums liegt nach den verschiedenen Beobachtern zwischen den Grenzen $3{,}68^0$ und $4{,}08^0$. Das spezifische Volum des Wassers, bezogen auf dasjenige bei $4^0 = 1$, beträgt $1{,}0001222\,(1 - 0{,}000060\,t + 0{,}0000075\,t^2)$. Das Volum bei 0^0 ist merklich dasselbe wie bei $+8^0$ und das bei -9^0 dasselbe wie bei $+19{,}5^0$.

Der Kompressibilitätskoeffizient ist in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur 0,000045 (Örsted), 0,000048 (Grassi), 0,0000451 (Cailletet) für 1 Atmosphäre Druckzuwachs. Die kapillare Steighöhe in einem zylindrischen Rohr von 1 mm Radius beträgt nach Frankenheim bei t^0 C: 15,336 mm —0,02875 t. Die absolute Zähigkeit des Wassers $\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 l V}$ (wo t die Zeit ist, die das Volum V Wasser braucht, um unter dem Druck p durch eine Kapillarröhre vom Radius r und der Länge l zu fließen) beträgt bei 20^0 C: 0,01002 Dynen pro qcm nach Thorpe und Rodger.[104])

Die spezifische Wärme des Wassers wird zur Einheit genommen. Jedoch ist dieselbe mit der Temperatur veränderlich. Setzt man sie gleich 1 bei 15^0 C, so ist sie bei 100^0 C: 1,0086 (nach Dieterici[105])). Die Veränderlichkeit bei niederen Temperaturen veranschaulicht nebenstehende Figur 6 (nach Ebert). Für alle physikalischen Untersuchungen legt man neuerdings das Temperaturintervall von $14^1/_2$ bis $15^1/_2$ Grad zugrunde: Zimmertemperaturcalorie = 1,0000. Dann wird die Nullpunktscalorie (Erwärmung von 0^0 auf 1^0) = 1,0060 (die meisten älteren, auch technischen Bestimmungen); die Dichtemaximumscalorie (Erwärmung von $3^1/_2$ auf $4^1/_2{}^0$) = 1,0030 (französische Bestimmungen); die thermochemische Calorie (Erwärmung von 18 auf 19^0) = 0,9995 (chemische Reaktionswärmen); die mittlere Calorie (der hundertste Teil der Erwärmung von 0^0 bis 100^0, Bunsensche Calorie) = 1,0030 (fast alle eiscalorimetrischen Bestimmungen). Die wahre spezifische Wärme

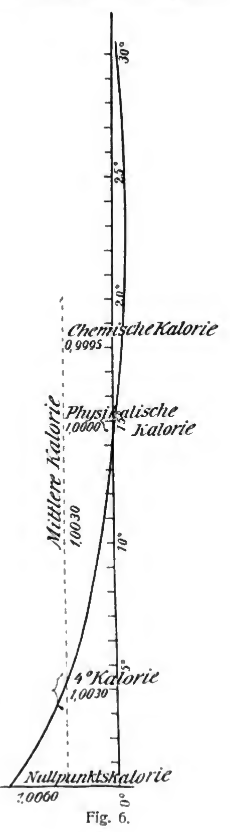


Fig. 6.

des Wassers von 25° C bis 300° C stellt Dieterici[105, 106]) durch die Gleichung dar:

$$c_t = 0{,}99827 - 0{,}00010368\, t + 0{,}0000020736\, t^2.$$

Der Bunsenschen Calorie entsprechen $419{,}25 \times 10^5$ Erg (Dieterici).

Die molare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers beträgt $E = 18{,}4$ als wahrscheinlichster Wert nach Bestimmungen an sehr verdünnten Lösungen. Die gut stimmenden Messungen von Abegg[107]), Ponsot[108]), Raoult[109]), wonach der Gefrierpunkt einer 1 prozentigen Rohrzuckerlösung bei —0,0546° liegt, ergeben $E = 18{,}7$, während der theoretische Wert nach der van't Hoffschen Formel: $E = \frac{RT^2}{100 \cdot w} = \frac{1{,}985 \cdot 273^2}{100 \cdot 79{,}91} = 18{,}5$ ergibt.

Die molare Verdampfungswärme des Wassers beträgt nach Regnault:

bei	0°	10920 cal
„	15°	10700 „
„	100°	9650 „
„	194°	8500 „

Allgemein, um ein Mol Wasser von 0° in Dampf von t° zu verwandeln, sind nötig: $(10920 + 5{,}49\, t)$ cal. Besitzt das Wasser t'°, so sind hiervon abzuziehen 18 t' cal. Für 1 g Wasser ergibt sich bei 100° C die Verdampfungswärme zu 536 cal. Damit wird die Siedepunktserhöhung von 100 g Wasser durch ein gelöstes Mol nach der Formel $E = \frac{RT^2}{100 \cdot l} = \frac{1{,}985 \cdot 373^2}{100 \cdot 536} = 5{,}2$ in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Der Brechungsexponent des Wassers bei 20° ist für Na-Licht ($\lambda = 589\,\mu\mu$) 1,33300, für das äußerste Ultraviolett ($\lambda = 214\,\mu\mu$) 1,40397 (Flatow), für Ultrarot ($\lambda = 1256\,\mu\mu$) 1,3210 (Rubens).

Die Dielektrizitätskonstante des Wassers beträgt bei gewöhnlicher Temperatur rund 80 für lange Wellen (über 10 m), für kurze Wellen (unter 1 m) einige Einheiten mehr.[110])

Elektrolytische Dissoziation des Wassers. Wasser ist in geringem Grade elektrolytisch dissoziiert in Wasserstoff- und Hydroxylion, entsprechend dem Vorgang $H_2O = H^{\cdot} + OH'$.*) Dies bedingt seine elektrische Leitfähigkeit. Wegen der Schwierigkeit, absolut reines Wasser herzustellen, ist die Bestimmung der Leitfähigkeit sehr umständlich. Zweimal destilliertes Wasser hat eine spezifische Leitfähigkeit von 1 bis 2×10^{-6} reziproke Ohm. Das reinste, an der Luftpumpe ausgekochte, im Vakuum destillierte und vor jeder Berührung mit Luft geschützte Wasser zeigt dagegen eine etwa fünfzigmal geringere Leitfähigkeit. Kohlrausch und Heydweiller[111]) finden für das reinste Wasser bei 18° C: $0{,}043 \times 10^{-6}$ rez. Ohm pro Zentimeterwürfel. Wegen der immer noch vorhandenen Verunreinigungen wird an diesem Wert eine Korrektur (aus Temperaturkoeffizienten geschätzt) angebracht und als wahrer Wert der Leitfähigkeit $0{,}0384 \times 10^{-6}$ berechnet. Hieraus ergibt sich unter Benutzung der von Kohlrausch[112]) später angegebenen Wanderungsgeschwindigkeiten für $H^{\cdot}_{18^\circ} = 318$ und $OH'_{18^\circ} = 174$ die Konzentration der Ionen des Wassers in Molen pro Liter $C_{H^{\cdot}} = C_{OH'} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} =$

*) Der Analogie nach muß man annehmen, daß das zusammengesetzte Ion OH' seinerseits zu einem gewissen Grade dissoziiert in $O'' + H^{\cdot}$. Vgl. Nernst, Ber. **30**, 1555 (1897).

$\frac{0{,}0384 \times 10^{-3}}{318 + 174} = 0{,}78 \times 10^{-7}$ bei 18° C. Hier bedeutet λ die Leitfähigkeit von einem Liter Wasser zwischen zwei Elektroden in 1 cm Abstand und λ_∞ diejenige Leitfähigkeit, welche man beobachten würde, wenn in demselben Raum 1 Mol H· und 1 Mol OH′ enthalten wären. Zwischen 0° und 50° berechnen Kohlrausch und Heydweiller[111]) aus den gefundenen Leitfähigkeiten λ unter Benutzung von $u = 221 + 4{,}8\,t$ und $v = 118 + 3{,}2\,t$ für die Wanderungsgeschwindigkeiten von H· und OH′ die molare Konzentration von $C_{H\cdot} = C_{OH'}$ im reinen Wasser wie folgt:

Temp.	$\lambda \times 10^3$	$C_{H\cdot} \times 10^7$
0	0,0115	0,36
2	0,0133	0,40
10	0,0223	0,57
18	0,0361	0,80
26	0,0567	1,10
34	0,0833	1,45
42	0,121	1,91
50	0,169	2,44

Der Temperaturkoeffizient von $C_{H\cdot}$ ($= C_{OH'}$) ergibt sich aus der Wärmetönung des Vorganges $H_2O = H^{\cdot} + OH'$, welche nach Arrhenius[113]) durch die Neutralisationswärme einwertiger starker Basen und Säuren in verdünnter Lösung gegeben ist. Setzt man in $\frac{d \ln C_{H\cdot}}{dT} = \frac{d\,C_{H\cdot}}{C_{H\cdot}\,dT} = -\frac{q}{2RT^2}$ die Neutralisationswärme $q = 13700$ cal und $T = 291$, so wird der prozentische Temperaturkoeffizient bei 18°: $\frac{1}{C_{H\cdot}} \cdot \frac{d\,C_{H\cdot}}{dT} = 0{,}041$.

In Übereinstimmung hiermit findet man aus der Tabelle:

$$\frac{1{,}10 - 0{,}57}{16} \cdot \frac{1}{0{,}80} = 0{,}041.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist in Wasser und in verdünnten wäßrigen Lösungen das Produkt $C_{H\cdot} \times C_{OH'}$ konstant. Es heißt Dissoziationskonstante des Wassers oder die „Wasserkonstante“. Sie ist eigentlich keine Dissoziationskonstante, sondern nur ein Ionenprodukt, für welches die aktive Masse des Wassers $= 1$ gesetzt wird. Der Wert der Wasserkonstante aus den Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich zu $k_{18} = (0{,}78 \cdot 10^{-7})^2 = 0{,}6 \cdot 10^{-14}$, $k_{25} = (1{,}05 \cdot 10^{-7})^2 = 1{,}1 \cdot 10^{-14}$. Derselbe ergibt sich auch in vortrefflicher Übereinstimmung hiermit aus der freien Energie des Neutralisationsvorganges, nämlich der elektromotorischen Kraft der Säurealkalikette. Eine Kette von der Zusammensetzung H_2 | n-KOH | n-HCl | H_2 hat die EMK. 0,74 Volt bei 18° C (Mittel aus 0,7 V. bei Lösung und 0,773 V. bei Entwicklung von Wasserstoff). Diese Spannung setzt sich zusammen aus den Potentialsprüngen an den beiden Elektroden und an der Berührung der beiden Elektrolyten. Letzterer beträgt nach Nernst[114]) —0,065 Volt und die beiden ersteren nach Ostwald[115]) $+0{,}0576 \log \frac{C_{H\cdot\,\text{Säure}}}{C_{H\cdot\,\text{Basis}}}$ Volt bei 18° C

Demnach:

$$0{,}0576 \log \frac{C_{H\cdot\,\text{Säure}}}{C_{H\cdot\,\text{Basis}}} = 0{,}74 + 0{,}065$$

$$\frac{C_{H\cdot\,\text{Säure}}}{C_{H\cdot\,\text{Basis}}} = 10^{14{,}0}$$

Nimmt man für die Konzentration von H· bez. OH' in den beiden Normallösungen 0,8 an, so folgt in der Alkalilösung

$$C_{H\cdot} = 0{,}8 \cdot 10^{-14}$$
$$C_{OH'} = 0{,}8$$
$$k_{18} = C_{H\cdot} \times C_{OH'} = 0{,}64 \cdot 10^{-14}.$$

Bei 25° C findet Löwenherz[116]) auf gleichem Wege die Dissoziation des Wassers zu $C_{H\cdot} = 1{,}19 \cdot 10^{-7}$.

Einen weiteren unabhängigen Weg zur Bestimmung derselben Größe bietet nach Arrhenius[117]) die Hydrolyse der Salze. Man findet aus der Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats, daß 0,1 normales Natriumacetat zu 0,008 Proz. hydrolysiert ist. Demnach beträgt $C_{OH'} = 8 \cdot 10^{-6}$ Mol pro Liter. Diesem Betrag ist die Konzentration der freien undissoziierten Essigsäure $C_{C_2H_4O_2}$ in erster Annäherung gleich. Da nun die Dissoziationskonstante der Essigsäure $K = 1{,}78 \cdot 10^{-5}$ ist, so folgt nach $K \times C_{C_2H_4O_2} = C_{C_2H_3O_2'} \times C_{H\cdot}$

$$C_{H\cdot} = \frac{1{,}78 \cdot 10^{-} \cdot 8 \cdot 10^{-6}}{0{,}1} = 1{,}42 \cdot 10^{-9}$$

Damit wird die Dissoziationskonstante des Wassers:

$$k_{25^\circ} = C_{H\cdot} \times C_{OH'} = 1{,}42 \cdot 10^{-9} \cdot 8 \cdot 10^{-6} = 1{,}14 \cdot 10^{-14}$$

oder für reines Wasser $C_{H\cdot} = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$, wie früher.

Schließlich findet man nach Versuchen von Wijs[118]) über die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats durch reines Wasser nach einer von van't Hoff[119]) angegebenen Rechnung $C_{H\cdot} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ bei 25° C. In dieser Übereinstimmung der auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Zahlen liegt eine der schönsten quantitativen Bestätigungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Konstitution des Wassers. Das Wasser besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch zweier (oder mehrerer) Stoffe, die im Verhältnis der Polymerie zueinander stehen. Zwar ist zurzeit ein genauer Einblick in die Molargewichte der Polymeren und ihr Mengenverhältnis beim Gleichgewicht nicht möglich, noch auch irgendeine sonstige Aussage über ihre Eigenschaften im isolierten Zustande. Denn offenbar stellt sich das Gleichgewicht der beiden (oder mehreren) Wasserarten mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit her, so daß Wasser verschiedenster Herkunft und Darstellung stets dieselben Eigenschaften zeigt und derartige zeitliche Änderungen, wie sie am geschmolzenen Schwefel, flüssigen Schwefeldioxyd und am Acetaldehyd beobachtet werden und deren Studium durch Smith und Holmes[119]), Schenck[120]) und Oddo[121]), Roozeboom und Hollmann[122]) Molargewicht und Konzentration der flüssigen, ineinander gelösten Polymeren erschloß, beim Wasser nicht vorkommen. Inzwischen erlauben die kritischen Daten des Wassers, seine Verdampfungswärme, sein Siedepunkt, seine Oberflächenspannung und andere physikalische Eigenschaften Analogieschlüsse, welche eindeutig auf eine mehr oder minder weitgehende Polymerisierung des Wassers hinweisen. Es verhält sich in bezug auf alle die genannten Merkmale ähnlich wie die Alkohole, mit denen es chemisch dadurch verwandt ist, daß es wie diese das Hydroxyl als Radikal enthält. Bekanntlich verlangt die van der Waalssche Zustandsgleichung, daß die reduzierten Dampfdruckkurven aller Flüssigkeiten, die bis über den kritischen Punkt keine Änderung ihres Molargewichts erfahren, einander parallel laufen. Tatsächlich ist dies Verhalten auch für eine große Anzahl von Flüssigkeiten erfüllt, nur gerade die hydroxylhaltigen, darunter das Wasser, gehorchen dem Gesetz nicht, so daß man bei

ihnen auf eine Verschiedenheit des Molargewichts im gasförmigen und flüssigen Zustand schließen muß. Dieser Schluß wird zunächst gestützt durch das kryoskopische und ebullioskopische Verhalten, sowohl der Alkohole, wie des Wassers. Was das letztere betrifft, so findet man zwar das Molargewicht des Wassers, wenn es in Phenol und ähnlichen Lösungsmitteln gelöst wird, entsprechend der Formel H_2O, dagegen in solchen, wie Äther[123]) und Paratoluidin[124]) entsprechend H_4O_2.

Das Nichtzutreffen der Zustandsgleichung von van der Waals für Wasser tritt nun in einer ganzen Anzahl von Erscheinungen zutage, von denen wir die folgenden zahlenmäßig anführen*):

1. Für übereinstimmende Zustände folgt aus der Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik in der Gestalt $\frac{dP}{P}:\frac{dT}{RT}=\frac{q}{T}$, daß $\frac{q}{T}$, der Quotient von molarer Verdampfungswärme und absoluter Temperatur, einen konstanten, von der Natur der Flüssigkeit unabhängigen Wert hat. Nun sind die Siedepunkte übereinstimmende Temperaturen (nach Guldberg), daher ist das Gesetz für diese unmittelbar gültig (Regel von Deprez und Trouton). Für normale Flüssigkeiten (d. h. für solche, deren Isothermen aus der van der Waalsschen Gleichung konstruiert werden können) ist $q/T = 20{,}63$ (im Mittel), für Wasser jedoch 25,9. — Durch Kombination von $q/T = 20{,}63$ mit der van't Hoffschen Formel für die molare Siedepunktserhöhung $E = 0{,}0198 \cdot T^2/l$ erhält man $E/TM = 0{,}00096$ (wobei $q = M \cdot l$ = Molargewicht des Dampfes mal spezifischer Verdampfungswärme) für normale Flüssigkeiten. Für Wasser ergibt sich dagegen $\frac{5{,}2}{373 \cdot 18{,}02} = 0{,}00076$.

2. Aus der Gleichung von van der Waals folgt die Beziehung[125]):

$$\log \pi - \log p = 3{,}06\,\frac{\vartheta - T}{T}$$

(π und ϑ sind die kritischen Daten, p und T zwei zusammengehörige Werte des Dampfdrucks und der absoluten Temperatur). Für Wasser jedoch hat der Zahlenfaktor den abweichenden Wert 3,2, welche Erhöhung im Sinne einer Polymerisierung liegt.

3. Aus der Zustandsgleichung von van der Waals folgt $\pi\varphi/\vartheta = {}^3/_8\,R$ = const (π, φ, ϑ = kritische Werte des Drucks, des Volums und der Temperatur in absoluter Zählung, R = Gaskonstante). Nun hat zwar der Quotient in Wirklichkeit nicht den von der Theorie geforderten Wert, er ist aber für normale Flüssigkeiten doch konstant und zwar = 22 (im Mittel).[126]) Für Wasser ergibt sich der abweichende Wert 26,4. — Aus $\pi\varphi/\vartheta = 22$ oder $\frac{\pi\varphi}{R\vartheta} = \frac{1}{3{,}7}$ folgt weiter nach D. Berthelot[127]) das Molarvolum einer Flüssigkeit $V = \frac{11{,}1\,\vartheta^2}{\pi(2\vartheta - T)}$ bei der Temperatur T. Bei dieser Rechnung kommen die Molargewichte normaler Flüssigkeiten meistens identisch heraus mit ihrem Molargewicht als Dampf. Bei Wasser tritt aber wieder eine Abweichung

*) Vergl. zum Folgenden: van't Hoff, Vorles. über theor. und physik. Chem., Heft 3 und W. Herz, Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Zustand, Sammlung Ahrens, Bd. 4, 377, 1899.

hervor, indem bei $t = 15^0$ C das Molargewicht des flüssigen Wassers 25,1 wird, entsprechend einer allerdings nicht bedeutenden Polymerisierung.

Unabhängig von der Zustandsgleichung bietet das Wasser noch folgende, auf Polymerie deutende Eigentümlichkeiten dar:

4. Bei normalen Flüssigkeiten ist die Summe der Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf eine lineare Funktion der Temperatur (Gesetz der geraden Mittellinie von Cailletet und Mathias). Auch hierin zeigt Wasser eine Ausnahme.[128])

5. Nach Eötvös ist der Temperaturkoeffizient der molaren Oberflächenenergie $\gamma v^{2/3}$ (γ in Dynen ausgedrückte Oberflächenspannung, v der von einem Mol Flüssigkeit eingenommene Raum) eine von der Natur der Flüssigkeit unabhängige Konstante, welche den Zahlenwert 2,12 hat, wenn die Temperatur von der kritischen Temperatur ab gezählt wird. Hiervon macht Wasser eine Ausnahme, indem der Koeffizient 0,9 bis 1,2 sich berechnet, wenn für das Molargewicht des Wassers 18 gesetzt wird. Um den gewöhnlichen Wert des Koeffizienten zu erhalten, müßte letzteres entsprechend erhöht, d. h. auf Assoziation geschlossen werden.[129])

Auch die Oberflächenspannungen wäßriger Lösungen deuten nach Drucker[130]) auf Polymerisierung des Wassers hin.

6. In Analogie mit den Siedepunkten des Methyläthers (-23^0 C) und des Schwefelwasserstoffs (-64^0 C) sollte nach Vernon[131]) der Siedepunkt des Wassers bei -100^0 C liegen, wenn dasselbe nicht polymer wäre.

7. Das Molarvolumen im flüssigen Zustand erweist sich nach Kopp und J. Traube als wesentlich additive Eigenschaft, d. h. es kann unter gewissen Annahmen die Dichte von flüssigen Verbindungen als Summe der Dichte ihrer elementaren Bestandteile dargestellt werden. Dabei ergibt sich, daß das Wasser eine bedeutend geringere Dichte haben sollte, wenn seinem Molekül die Formel H_2O zukäme. Aus dem Unterschied der theoretischen und wirklichen Dichte leitet J. Traube einen Assoziationsfaktor von 3,06 ab.[132]) Auch die Kleinheit des Ausdehnungskoeffizienten des Wassers gegenüber allen anderen Flüssigkeiten und sein Vorzeichenwechsel bei 4^0 C deuten darauf hin, daß sich Wasser unter Volumvermehrung polymerisiert.[132a])

Bedeutungsvoll an allen diesen noch mehr oder weniger unsicheren Schlüssen ist jedenfalls, daß sie sämtlich, trotz ihrer sehr verschiedenen Ableitung, qualitativ übereinstimmen.

Chemische Eigenschaften des Wassers. Als Lösungsmittel ist Wasser besonders dadurch ausgezeichnet, daß Salze, Basen und Säuren sich in ihm meist unter weitgehender elektrolytischer Dissoziation auflösen. Es wird in dieser Hinsicht von keinem anderen Lösungsmittel übertroffen. Diese dissoziierende Kraft steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit seiner hohen Dielektrizitätskonstante, welche bei 17^0 nach Drude[133]) den Wert 81,7 besitzt. Brühl[134]) setzt die dissoziierende Kraft des Wassers in Verbindung mit seinem „ungesättigten" Charakter, d. h. mit seiner Neigung, mit sehr vielen Stoffen Hydrate zu bilden.

Wasser verbindet sich mit Stoffen der verschiedensten Klassen, mit Elementen, binären, ternären, organischen Verbindungen, einfachen und zusammengesetzten Ionen, wobei Stoffe von sehr verschiedener Beständigkeit entstehen. Letztere ist jeweils gekennzeichnet durch den Partialdruck des Wasserdampfes, der mit der Verbindung (dem Hydrat) und dem wasserfreien Bestandteil bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht steht.

Einige Beispiele von verschiedenen Klassen von Hydraten:

$$Br_2 + 10H_2O = Br_2(H_2O)_{10}$$
$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
$$Na_2SO_4 + 10H_2O = Na_2SO_4(H_2O)_{10}$$
$$FeSO_4(H_2O)_6 + H_2O = FeSO_4(H_2O)_7$$
$$NH_3 + H_2O = NH_4OH$$
$$SO_4'' + nH_2O = [SO_4(H_2O)n]''$$

Milchzuckerlakton $(C_{12}H_{22}O_{11}) + H_2O =$ Milchzuckerhydrat $(C_{12}H_{24}O_{12})$.

Man pflegt die Gesamtheit der Hydrate in zwei Klassen einzuteilen, in molekulare und atomistische Verbindungen, je nach den Reaktionen, welche die Verbindung zeigt. Lassen dieselben es angemessen erscheinen, als nähere Bestandteile der Verbindung Wasser und das entsprechende Anhydrid anzunehmen, wie etwa beim Bromhydrat, so kommt die Verbindung in die Klasse der Molekülverbindungen des Wassers. Reagiert die Verbindung aber so, daß zweckmäßig andere nähere Bestandteile angenommen werden, wie etwa bei der Schwefelsäure, deren nähere Bestandteile, nach der Mehrzahl ihrer Reaktionen zu urteilen, SO_4 und 2H sind, so betrachtet man die Verbindung als zu den atomistischen gehörig. Wie bei allen Klassifikationen ist die Entscheidung manchmal schwierig; dies tritt hier dann ein, wenn eine Verbindung sich zum Teil so verhält, als ob ihre näheren Bestandteile Wasser und Anhydrid wären, zum Teil anders. Dies ist z. B. bei der Schwefelsäure der Fall, welche beim Erhitzen in SO_3 und H_2O dissoziiert und bei der Auflösung in SO_4'' und $2H^{\cdot}$. Besonderes Interesse beanspruchen gegenwärtig die hydratisierten Ionen. Das Bestehen dieser besonderen Art von Hydraten verrät sich in der Löslichkeitserniedrigung, welche in Wasser gelöste Nichtelektrolyte durch Ionen erfahren, sowie in gewissen Anomalien, welche die Salze in wäßriger Lösung in bezug auf ihre Massenwirkung und Gefrierpunktserniedrigung zeigen. [135])

Die Umsetzungen des Wassers mit anderen Stoffen lassen sich auf drei Typen bringen:

1. Oxydationsmittel setzen Sauerstoff aus dem Wasser in Freiheit, z. B.:
$$2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2.$$
2. Reduktionsmittel setzen Wasserstoff in Freiheit, z. B.:
$$2H_2O + 2Na = 2NaOH + H_2.$$
3. Es findet Hydrolyse statt, z. B.:
$$KCN + H_2O = HCN + KOH$$
$$NH_4Cl + H_2O = HCl + NH_4OH$$
$$C_2H_5CO_2CH_3 + H_2O = CH_3CO_2H + C_2H_5OH.$$

Die Hydrolyse der Salze ist eine Ionenreaktion; in den obigen Beispielen schreibt man kürzer:

$$CN' + H_2O = HCN + OH'$$
$$NH_4^{\cdot} + H_2O = NH_4OH + H^{\cdot}.$$

Auf viele Reaktionen wirkt Wasser katalytisch ein. Spuren von Wasserdampf beschleunigen die Verbindung von Knallgas [136]), ebenso die Verbrennung von Kohlenoxyd [137]), die Verbindung und Zersetzung von Salmiak [138]), die Zersetzung von Kalomeldampf [138a]) usf. Bei gewissen anderen Reaktionen wirkt Wasser stark verzögernd, so beim Zerfall der Oxalsäure [139]) in der Lösung von reiner Schwefelsäure, sowie bei der Veresterung organischer Säuren in alkoholischen Lösungsmitteln bei Gegenwart von Salzsäure. [140])

Bildung und Zersetzung des Wassers. Die Verbindung des Knallgases, eines Gemisches von zwei Raumteilen Wasserstoff mit einem Raumteil Sauerstoff, vollzieht sich in Glasgefäßen bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich; auch bei 100° C fanden V. Meyer und Raum[141]) nach 218 Tagen noch keine merkliche Verbindung, bei 300° dagegen hatten sich nach 65 Tagen 0,4 bis 9,5 Proz. der gesamten Menge verbunden. In glasierten Porzellanröhren soll nach Hélier die langsame Verbrennung schon bei 180° merklich werden. Die Unterschiede in den verschiedenen Angaben rühren wohl daher, daß die Natur der Gefäßwände einen wesentlichen katalytischen Einfluß ausübt. Außerdem wirkt nach Baker[142]) Feuchtigkeit, also Gegenwart des Reaktionsprodukts selber, katalytisch. Steigert man die Erhitzung des Knallgases schrittweise weiter, so kommt man schließlich an einen Punkt, wo das Knallgas sich entzündet und die Wasserbildung explosiv verläuft. Die Temperatur, bei der dies eintritt, ist ebenso wie die langsame Verbindung sehr von äußeren Umständen abhängig und wurde daher von verschiedenen Experimentatoren verschieden gefunden. Allgemein genommen, tritt die Entzündung dann ein, wenn die durch die Reaktion in der Zeiteinheit erzeugte Wärme den Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung übertrifft. Nach Mitscherlich[143]) tritt je nach der Größe der benutzten Glaskugeln die Entzündung zwischen 710 und 620° ein, bei Abnahme des Druckes von 760 auf 360 mm sinkt sie weiter auf 540°. Langsam strömendes Knallgas entzündet sich noch nicht bei 650°, dagegen bei 730°[144]), Mallard und Le Chatelier[145]) finden 500 bis 600° beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß, Bodenstein[146]) 652° und 710° je nach der Form der benutzten Porzellanröhre.

Alle diese Bestimmungen sind durch katalytische Einflüsse der Gefäßwandungen mehr oder weniger mitbestimmt. Frei davon sind Bestimmungen der Entzündungstemperatur, die nach Angaben von Nernst neuerdings ausgeführt wurden.[146a]) Die Erhitzung des Knallgases auf die Entzündungstemperatur geschah hier durch adiabatische Kompression in Stahlzylindern. Die Kompressionsarbeit selbst erlaubt die Berechnung der Entzündungstemperatur aus dem Druck, der im Augenblick vor der Explosion erreicht worden war. Die Drucke, bis zu denen komprimiert werden mußte, lagen stets höher als 39 Atmosphären und als Entzündungstemperaturen (in absoluter Zählung) ergaben sich die folgenden:

Gasgemisch	Kleiner Zylinder	Großer Zylinder
$4H_2 + O_2$	874° abs.	893° abs.
$2H_2 + O_2$	811 „	819 „
$H_2 + O_2$	786 „	796 „
$H_2 + 2O_2$		808 „
$H_2 + 4O_2$		849 „

Merkwürdig ist der Umstand, daß die Entzündungstemperatur ein Minimum ist für das aus gleichen Teilen Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Knallgas. Im übrigen stehen die Zahlen (zwischen 540 und 620° C) in demselben Intervall, das auch von Mallard und Le Chatelier gefunden wurde.

Das Charakteristische der Entzündungstemperatur besteht darin, daß nur eine einzige Stelle der Reaktionsmasse etwa durch den elektrischen Funken

oder durch Annäherung einer Flamme auf sie gebracht zu werden braucht, um eine durch die ganze Masse sich fortpflanzende rasche Verbrennung zu veranlassen, indem die bei der Reaktion freiwerdende Wärme das kalte Knallgas bis über die Entzündungstemperatur hinaus erhitzt. Die in der Zeiteinheit entwickelte Wärme Q_1 ist gegeben durch $Q_1 = q \cdot k_T \cdot C_{O_2} \cdot C_{H_2}{}^2$, wo k_T die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit des Knallgases bei der Temperatur T, die indizierten C die Konzentrationen des Wasserstoffs und Sauerstoffs und q einen Proportionalitätsfaktor bedeuten. Die in der Zeiteinheit abgeleitete Wärme Q_2 ist dagegen gegeben durch $Q_2 = \alpha(\tau - \tau_0) + \beta(\tau - \tau_0)^4$, wenn α die Wärmeleitfähigkeit und β das Strahlungsvermögen des Knallgases darstellen (Nernst). Entzündung tritt nun ein, wenn $Q_1 > Q_2$ wird. Mischt man dem Knallgas überschüssigen Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff bei, so müssen diese Verdünnungsmittel mit erhitzt werden durch die ungeändert gebliebene Reaktionswärme, so daß der Gipfel der vom Entzündungspunkt durch die Reaktionsmasse sich fortpflanzenden Temperaturwelle (die sogenannte Verbrennungstemperatur) weniger hoch sich erhebt. Damit verringert sich dann die Geschwindigkeit, mit der die Verbrennungswelle fortschreitet, da ja die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Temperatur abhängt. Bei einem gewissen Überschusse an Verdünnungsgas wird die Reaktionswärme eben nicht mehr hinreichen, um das kalte Gas bis auf die Temperatur der Entzündungsstelle zu heben. Ein derartig verdünntes Knallgas hat keine explosiven Eigenschaften mehr. Bunsen[147]) fand die fortschreitende Verbrennung noch möglich, wenn ein Vol. Knallgas mit 9,35 Vol. Sauerstoff vermischt wird, nicht mehr dagegen bei 10,47 Vol. Sauerstoff. Aus der Verbrennungswärme des Knallgases und der Wärmekapazität des Wasserdampfes und des überschüssigen Sauerstoffs berechnet Bunsen, daß bei einer Mischung von 1 Vol. Knallgas und 9,91 Vol. Sauerstoff die Temperatur auf 743° C steigt. Wird also in so verdünntes Knallgas ein glühender, 743° C heißer Körper eingebracht, so wirkt dieser nicht mehr als Entzündungszentrum, da die in seiner Umgebung im Gase eingeleitete Verbrennung die Temperatur nicht über 740° C hinaus zu steigern vermag. Zugleich erhält man das Ergebnis, daß die Geschwindigkeit der Knallgasverbrennung bis zu 740° bei Atmosphärendruck und der angewandten Gaszusammensetzung noch gering bleibt. — Auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennungswelle versuchte Bunsen[148]) zu bestimmen, indem er Knallgas durch eine feine Öffnung mit verschiedener Geschwindigkeit ausströmen ließ, es entzündete und bestimmte, bei welcher Geschwindigkeit des strömenden Gases die Flamme eben nicht zurückschlug. Es ergab sich die Geschwindigkeit der Verbrennungswelle zu 34 m/sec. In ähnlichen Versuchen fand jedoch später Michelson[149]) nur 5,82 m/sec im Maximum.

Außer durch lokale Erhitzung kann Knallgas auch durch plötzliche Druckwirkung zur Explosion gebracht werden. Letztere kann z. B. durch Detonation von Knallquecksilber hervorgebracht werden. Hier besteht die zündende Ursache wahrscheinlich in der durch adiabatische Kompression hervorgerufenen lokalen Erhitzung. Kompression muß wegen der damit verknüpften Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit die Entzündungstemperatur bei sonst gleichen Umständen erniedrigen.[150])

Die Explosionswelle durch Druckwirkung unterscheidet sich von der Verbrennungswelle wesentlich durch ihre viel höhere Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Während die Ausbreitung der Verbrennungswelle wesentlich

abhängt von der Wärmeleitfähigkeit des explosiven Gasgemisches, pflanzt sich die Explosionswelle mit Schallgeschwindigkeit fort.[151]) Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion beträgt nach Berthelot und Vieille[152]) für Knallgas ($2H_2 + O_2$) 2810 m/sec, nach Dixon[153]) für $8H_2 + O_2$: 3535 m/sec, für $2H_2 + O_2$: 2820 m/sec; für $H_2 + 3O_2$: 1710 m/sec; für $H_2 + 4O_2$: 1280 m/sec.

Nach der Zündung eines explosiven Gasgemisches setzt sich die Verbrennung zuerst langsam fort als Verbrennungswelle, bis die dadurch entstehende Kompressionswelle so stark geworden ist, daß sie ihrerseits Zündung bewirkt, worauf die Explosionswelle mit ihrer außerordentlichen Geschwindigkeit einsetzt.[154])

Die langsame Verbrennung des Knallgases unterhalb der Entzündungstemperatur wurde in erhitzten Porzellanröhren messend verfolgt von Bodenstein[155]) mit dem Ergebnis, daß die Reaktion unter diesen Umständen eine solche der dritten Ordnung ist, entsprechend der Reaktionsgleichung $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. Für die Geschwindigkeit des Umsatzes $-dC/dt$ gilt darnach die Gleichung $-dC/dt = kC_{H_2}{}^2 \times C_{O_2}$, wo die indizierten C Konzentrationen bedeuten. Der Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten ist von der Gestalt des Gefäßes abhängig, woraus hervorgeht, daß die Reaktion fast ausschließlich an der katalytisch wirksamen Porzellanwand sich vollzieht. Es scheint, daß bei diesen Versuchen die Diffusion der elementaren Gase nach der Wand und diejenige des Wasserdampfes von ihr weg verhältnismäßig rasch vonstatten geht, verglichen mit der Geschwindigkeit des Umsatzes selbst, so daß wesentlich diese zur Messung gelangt.[156])

A. W. Rowe[156a]) meint dagegen, die Versuchsergebnisse Bodensteins ließen sich auch dahin interpretieren, daß man den Umsatz an der Wand als unmeßbar schnell betrachtet und die gemessene Geschwindigkeit als die Übereinanderlagerung von Diffusionen durch die der Wand adhärierende Schicht und von langsamem chemischen Umsatz im Gasraum. Rowe wird dazu geführt durch seine eigenen Versuche über die Vereinigung von Knallgas in Mischung mit Wasserdampf innerhalb erhitzter Porzellanröhren, die teils leer, teils mit Porzellanscherben dicht erfüllt waren. Da durch die Verdünnung mit Wasserdampf die Entzündungstemperatur des Knallgases sehr erhöht ist, ließen sich Geschwindigkeiten messen von 500° bis 900° C. Der Vergleich der Versuche bei tiefer und hoher Temperatur, im gefüllten und leeren Porzellanrohr, bei größerer und geringerer Strömungsgeschwindigkeit läßt in der Tat zwei Vorgänge unterscheiden: einen Vorgang erster Ordnung, welcher bei niedriger Temperatur, großer Porzellanoberfläche und großer Strömungsgeschwindigkeit vorherrscht; und einen dritter Ordnung, der bei den entgegengesetzten Umständen überwiegt. Der Gesamtvorgang wäre danach darzustellen durch eine Gleichung von der Gestalt:

$$dx/dt = k_3 (a-x)^3 + k_1 (a-x) \delta^{\alpha},$$

a ist die anfänglich vorhandene Menge Wasserstoff, x die zur Zeit t umgewandelte Menge Wasserstoff, dx/dt die Geschwindigkeit des Umsatzes, k_3 die chemische Geschwindigkeitskonstante im Gasraum, k_1 die Diffusionskonstante des Wasserstoffs durch die der Porzellanwand adhärierende Schicht, deren Dicke mit δ bezeichnet wird. α stellt eine Funktion der Durchleitungsgeschwindigkeit des Gasstroms dar. k_3 wächst mit der Temperatur stärker als k_1, so daß schließlich, namentlich wenn die Wandfläche klein genommen wird gegen den Rauminhalt des Gefäßes, die Reaktion im Gasraum nahezu

rein in Erscheinung tritt. In Rowes Versuchen war dies bei leerem Porzellanrohr oberhalb 800° C der Fall.

Die von Hélier[157]) behaupteten „falschen Gleichgewichte", wonach die Wasserbildung zwischen 200 und 800° sehr unvollständig sein sollte, konnte Bodenstein nicht auffinden. Die Geschwindigkeit der Wasserbildung nimmt in vergleichbaren Versuchen um das 1,2- bis 1,7-fache für 10° Temperatursteigerung zu.

Die Knallgasvereinigung wird durch eine Reihe von Kontaktsubstanzen beschleunigt, vor allem durch Platin in Form von Blech, Schwamm und Mohr. Platinschwamm katalysiert schon bei gewöhnlicher Temperatur so, daß Erhitzung des Knallgases bis zur Entzündungstemperatur und Explosion erfolgt (Döbereiner[158])). Die Wirksamkeit des Platins wird sehr durch Verunreinigungen berabgesetzt, z. B. durch geringe Mengen Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxyd, Jod, Fett.[159]) Ähnlich wie Platin wirken die übrigen Platinmetalle und Silber.[160]) Cobalt, Nickel, Eisen und Kupfer, aus ihren Oxyden reduziert, nehmen zwischen 200 und 300° aus dem Knallgas zuerst den Sauerstoff weg, worauf der Wasserstoff die entstandenen Oxyde wieder reduziert.[161]) Quecksilber ist unwirksam, dagegen katalysieren Kohle, Bimsstein, Porzellan, Bergkristall und Glas noch unterhalb 350°.[162]) Auch Bariumhydroxyd, Alkalien, Mangansalze erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 250 und 300°[163]), vielleicht durch intermediäre Bildung ihrer höheren Oxydationsstufen.

Messend ist die Geschwindigkeit der Wasserbildung unter dem Einflusse von Platin durch Ernst[164]) und Bodenstein[165]) bei gewöhnlicher Temperatur verfolgt worden. Ersterer wandte kolloid gelöstes Platin nach Bredig an, letzterer blankes Platinblech. Es ergab sich in beiden Fällen, daß die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes an der Platinoberfläche unmeßbar groß ist gegenüber den Diffusionsgeschwindigkeiten der Gase nach dem Platin. In den Versuchen von Ernst war die Geschwindigkeit der Umsetzung dem Gasdrucke proportional, und es wirkte ein Überschuß von Wasserstoff oder Sauerstoff nur als Verdünnungsmittel. Auch in der geringen Veränderlichkeit der Geschwindigkeit der Umsetzung mit steigender Temperatur kam nur die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit und Verkleinerung der Löslichkeit der Gase in Wasser zur Geltung, welcher verzögernde Einfluß die Wirkung der Diffusionsbeschleunigung schließlich überkompensiert.

Bodenstein findet die Geschwindigkeit am feuchten kompakten Platin maßgebend bestimmt durch die Geschwindigkeit der Lösung des Sauerstoffs in der das Platin bedeckenden Wasserhaut. Die Form der Reaktionskurve am trockenen Platin läßt sich am besten durch die Annahme erklären, daß der gemessene Vorgang wesentlich derjenige der Lösung des Sauerstoffs im Platin ist. Derselbe wird in hohem Maße modifiziert durch die Gegenströmung des vom Platin wegdiffundierenden Wasserdampfes. Da der Einfluß der Konzentration und Temperatur auf diese Vorgänge gering ist, so läßt sich die Geschwindigkeit durch Änderung dieser beiden nicht so bedeutend beeinflussen, wie rein chemische Reaktionsgeschwindigkeiten. Dagegen wird die Geschwindigkeit sowohl bei kolloidem, wie kompaktem Platin bedeutend herabgesetzt durch Zusatz einer Reihe von Substanzen, welche von Bredig[166]) als Platingifte erkannt wurden, nämlich Schwefelkohlenstoff, Quecksilberchlorid, Blausäure, Thiosulfat, Schwefelwasserstoff, Nitrobenzol, Jod usw. Am Zeitgesetz des Umsatzes des Knallgases wird dadurch nichts geändert.

Die Zersetzung des Wassers in Knallgas wird bei der Temperatur des schmelzenden Platins merklich. Deville[167]) zeigte in einem berühmten Versuch, daß man beträchtliche Mengen von Knallgas sammeln kann, indem man einige Kilogramm geschmolzenes Platin in Wasser gießt. Bekannt ist auch ein Vorlesungsversuch, der darin besteht, über einen elektrisch zur Weißglut erhitzten Platindraht den Dampf des siedenden Wassers zu leiten und das dabei entwickelte Knallgas über Wasser aufzufangen.[168]) Die ersten Versuche über den Betrag der Dissoziation des Wassers bei bestimmter Temperatur bezogen sich auf die Messung von Explosionsdrucken. Nach Mallard und Le Chatelier[169]) ist die Dissoziation bei 2000° C noch gering, nach dem Explosionsdruck von Wasserstoff-Sauerstoffmischungen geeigneter Zusammensetzung im geschlossenen Gefäß zu urteilen. Bunsen[170]) fand für den Explosionsdruck des reinen Knallgases 9,5 Atm., woraus sich eine Verbrennungstemperatur von 2844° C berechnet; aus der Verbrennungswärme und der Wärmekapazität des Wassers wäre zu folgern, daß die Temperatur auf 6885° C[171]) hätte steigen müssen, wenn völlige Verbindung eingetreten wäre. Aus dem Unterschied folgerte Bunsen, daß bei 2800° C und 9,5 Atm. Druck zwei Drittel des Knallgases unverbunden geblieben wären.

Neuerdings bestimmten Nernst und v. Wartenberg[172]) die Dissoziation des Wasserdampfes unmittelbar, indem sie ein elektrisch geglühtes Iridiumrohr von Wasserdampf durchströmen ließen und in diesem Rohr eine evakuierte Platinbirne anbrachten, die mit einem Manometer verbunden war. Der durch Dissoziation aus dem Wasser entstandene Wasserstoff diffundiert in die Birne hinein, so daß der Partialdruck des dissoziierten Wasserstoffs unmittelbar gemessen werden konnte, während der „überschüssige" Sauerstoff (d. h. der Überschuß über das Verhältnis $O_2 : 2\,H_2$) in dem die Iridiumröhre durchströmenden Gase durch Auffangen der den Ofen verlassenden Gase volumetrisch zu bestimmen war. Für tiefere Temperaturen (1100 bis 1200° C) verwandten Nernst und v. Wartenberg Porzellanröhren, durch die ein Gemisch von Wasserdampf und Knallgas durchgeleitet wurde. So ergaben sich die folgenden Dissoziationsgrade x in Volumprozenten:

$T_{abs.}$	$x_{beob.}$	$x_{ber.}$
1397	0,0078	0,0084
1480	0,0189	0,0185
1561	ca. 0,034	0,0368
2155	1,18	1,18
2257	1,77	1,79

Die unter „$x_{ber.}$" stehenden Zahlen sind durch Verknüpfung der folgenden Gleichungen gewonnen:

$$K = \frac{P}{RT} \frac{x^3}{(2 + x)(1 - x)^2} \quad \text{und} \quad Q_v = RT^2 \frac{d\ln K}{dT},$$

$$Q_v = 114400 + 2{,}74\ T - 6{,}3 \cdot 10^{-4}\ T^2 - 6{,}24 \cdot 10^{-7}\ T^3\ \text{cal},$$

$$x_{1000} = 3{,}00 \cdot 10^{-5}\ \text{Proz. bei}\ T_{abs.} = 1000^0.$$

K bezeichnet die Gleichgewichtskonstante, bezogen auf Mole pro Liter; Q_v die Bildungswärme von zwei Molen Wasser bei konstantem Volum; P ist der Gesamtdruck, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante (= 1,985 cal).

Über die Berechnung der EMK. der Knallgaskette mit diesen Daten vgl. S. 84.

Bildungswärme des Wassers. Nach Berthelot und Matignon[173]) beträgt die Bildungswärme von einem Mol Wasser aus den Elementen be konstantem Druck und 0^0 C:

gasförmig	flüssig	fest
58100	69000	70400 cal ($18-19^0$-cal).

Jul. Thomsen[174]) findet für flüssiges Wasser bei 18^0 C: 68360 cal; Than[175]) bei 0^0 C: 68430 cal; Schuller und Wartha[176]) 68250 cal. Die Verbrennungswärme zu flüssigem Wasser nimmt pro Grad um 7,72 cal ab, indem die Molarwärme des Wasserstoffs 6,8 cal und die halbe Molarwärme des Sauerstoffs 3,48 cal beträgt, diejenige des Wassers dagegen 18 cal, so daß $dQ\,dt = \Sigma\,(c - c') = 6{,}8 + 3{,}48 - 18{,}0 = -7{,}72$ cal.

Die Bildungswärme des Wasserdampfes ändert sich mit der Temperatur bis 2000^0 C wenig, nimmt aber dann merklich ab. Verwendet man als mittlere Molarwärmen des Wasserstoffs, Sauerstoffs und des Wassers bei konstantem Volum die von Langen[36]) ermittelten Werte, nämlich

$$\text{für } H_2 \text{ oder } O_2:\ C_v = 4{,}8 + 6{,}0 \cdot 10^{-4}\ t \text{ cal},$$
$$\text{für } H_2O:\ C_v = 5{,}9 + 2{,}15 \cdot 10^{-3}\ t \text{ cal}$$

($t = {}^0C$), so findet man nach Haber und L. Bruner[177]) für die Bildungswärme von 1 Mol Wasser (als Gas) bei konstantem Druck:

$$Q_p = 57084 - 2{,}976\ T - 0{,}00125\ T^2$$

(T = absolute Temperatur).

Holborn und Henning[94]) fanden eine etwas geringere Veränderlichkeit der mittleren Molarwärme des Wasserdampfes mit der Temperatur, nämlich

$$C_v = 5{,}62 + 0{,}77 \cdot 10^{-3}\ T \text{ cal}$$

(T = absol. Temp.). Daher betrachten Nernst und Wartenberg[178]) eine zwischen beiden Angaben liegende Veränderlichkeit der mittleren Molarwärme des Wasserdampfes für die wahre und nehmen an:

$$C_v\ (H_2O) = 5{,}61 + 7{,}17 \cdot 10^{-4}\ T + 3{,}12 \cdot 10^{-7}\ T^2.$$

Damit und mit*):

$$C_v\ (O_2, H_2) = 4{,}68 + 2{,}6 \cdot 10^{-4}\ T \quad (T = \text{absol. Temp.})$$

erhalten sie für die Bildungswärme des Wassers die schon oben angeführte Formel.

Freie Bildungsenergie des Wassers. Bis vor kurzem schien die isotherme Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, die sich in der Groveschen Gaskette Pt, H_2 | wäßrige Lösung | O_2, Pt vollzieht, die maximale Arbeit der Wasserbildung zu liefern. Der chemische Vorgang in dieser Kette besteht in Wasserbildung, und es zeigt sich die EMK. unabhängig von der Natur des im Wasser gelösten Elektrolyten, da ja dieser an dem Vorgang nicht teilnimmt.[179]) Die elektrische Arbeit, die pro $2\,H_2O$ gewonnen wird, beträgt 4 EF, wenn E die elektromotorische Kraft und F die Ladung des Grammäquivalents bedeutet. Bei festgehaltener Temperatur ist die Spannung E (in Volt) noch abhängig vom Druck der Gase und vom Dampfdruck des entstehenden Wassers, welch letzterer um so geringer ist, je mehr Salze in Wasser gelöst sind. Beträgt die Spannung E_0, wenn aus

*) Unter Benutzung der von Holborn und Austin (Sitz.-Ber. d. Akad. Wiss., Berlin 1905, 175) für Sauerstoff (und Stickstoff) zwischen 200^0 und 800^0 C calorimetrisch ermittelten spezifischen Wärmen.

den Gasen vom Druck $p_0 = 1$ Atm. reines Wasser vom Dampfdruck π_0 entsteht, so haben wir zur Arbeit $4 E_0 F$ noch zu addieren:

$$2\,RT \ln \frac{p}{p_0} + RT \ln \frac{p}{p_0} + 2\,RT \ln \frac{\pi_0}{\pi},$$

wenn 2 Mole Wasserstoff und 1 Mol Sauerstoff vom Druck p sich zu 2 Molen Wasser vom Dampfdruck π verbinden. Demnach wird die EMK. der Knallgaskette bei der Temperatur T allgemein:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2\,F} \ln \frac{p}{p_0} + \frac{RT}{4\,F} \ln \frac{p}{p_0} + \frac{RT}{2\,F} \ln \frac{\pi_0}{\pi} \text{ Volt.}$$

(Die Gaskonstante R hat, in Volts ausgedrückt, den Wert: $0{,}861 \cdot 10^{-4}$; T ist die absolute Temperatur, F = 96540 Coulombs.)

Für E_0 erhielt Bose[180]) bei 25° C: 1,1392 ± 0,0150 Volt, während frühere Beobachter geringere Spannung gefunden hatten [Smale[179]): 1,073 bis 1,094; Wilsmore[181]): 1,120 bis 1,121; Crotogino[182]): 1,122; Czepinski[183]): 1,12 Volt]. Es hat sich aber herausgestellt, daß alle Messungen niedriger sind, als sie sein müßten, wenn die beiden Elektroden das dem umkehrbaren Potential der beiden Gase unter Atmosphärendruck entsprechende Verhalten zeigen würden. Wahrscheinlich hat die mit Sauerstoff beladene, platinierte Platinelektrode nicht das Potential des Sauerstoffs von Atmosphärendruck, sondern ein niedrigeres. Platinschwarz wird durch Sauerstoff vermutlich oxydiert[184]), so daß in der Groveschen Kette die freie Energie eines Vorganges wie: $PtO + H_2 = Pt + H_2O$ zur Messung kommt. Abegg und Spencer[185]) versuchten den richtigen Wert der Sauerstoffelektrode so zu erhalten, daß sie Thallosalzlösungen mit Sauerstoff ins Gleichgewicht zu setzen suchten und in der erhaltenen Lösung das Potential einer auf Thalli-Thalloion reagierenden Elektrode maßen. Da sie sich aber des platinierten Platins bedienen mußten, um den Sauerstoff auf die Thallolösungen zu übertragen, so erhielten sie keinen anderen als den Boseschen Wert der mit Sauerstoff beladenen platinierten Platinelektrode, nämlich 1,1385 Volt.

Erst durch völlige Ausschaltung des Platins gelang es G. N. Lewis[186]), den wahren Wert des Sauerstoffpotentials und damit der Knallgaskette zu erhalten. Lewis maß den Zersetzungsdruck von Silberoxyd entsprechend dem Umsatz $2\,Ag + \frac{1}{2} O_2 = Ag_2O$ bei Temperaturen zwischen 300 und 400° C, wo derselbe zwischen 20 und 207 Atm. beträgt. Mit Hilfe der Bildungswärme (6340 cal pro Mol Silberoxyd) folgt daraus der Gleichgewichtsdruck bei 25° C zu $5 \cdot 10^{-4}$ Atm. Damit ergibt sich für die Bildungsenergie von 1 Mol Ag_2O bei 25° C aus Silber und Sauerstoff von 1 Atm. Druck: $RT \ln \frac{1}{5 \cdot 10^{-4}}$. Dies entspricht einer EMK. von $\frac{0{,}059}{4} \log \frac{1}{5 \cdot 10^{-4}} = 0{,}049$ Volt für die Kette $Ag \mid Ag_2O$, gesätt. Lsg. von $Ag_2O \mid O_2$ (1 Atm.).

Da nun aus der Löslichkeit des Silberhydroxyds die $Ag^{\cdot} = OH'$-Konzentration in dieser Kette zu $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ Mole pro Liter folgt und eine Konzentrationskette zwischen dieser und molarer Konzentration $0{,}059 \log \frac{1}{1{,}4 \cdot 10^{-4}} = 0{,}227$ Volt Spannung besitzt, so wäre die Kraft der Kette

$$Ag \mid Ag^{\cdot}_{(molar)} \mid OH'_{(molar)} \mid O_{2\,(1\,Atmosphäre)}$$

$0{,}227 + (0{,}227 - 0{,}049) = 0{,}405$ Volt, und zwar fließt in dieser Kette der positive Strom im Elektrolyten zur Silberelektrode (Silber scheidet sich ab).

Nun haben wir noch den Potentialunterschied zwischen Ag | Ag· (molar) und H_2 (1 Atmosphäre) | H· (molar) zu bestimmen. Lewis findet für

Ag | Ag· | NE. 0,515 Volt

und nimmt für

H_2 | H· | NE. nach Wilsmore[181]) 0,283 Volt,

so daß für

O_2 | OH' (molar) | H· (molar) | H_2 0,393 Volt

folgt, und schließlich mit Hilfe der Dissoziationskonstante des Wassers bei 25° $(1,05 \cdot 10^{-7})^2$ die EMK. der Kette

H_2 | H· (molar) | O_2 bei 25° C und Atmosphärendruck 1,217 Volt

wird.

Schon vor der Ausführung dieser Bestimmung war es durch andere Erfahrungen wahrscheinlich geworden, daß der Wert der Groveschen Gaskette einem anderen Vorgang als der reversiblen Wasserbildung zuzuschreiben ist. Zunächst ist nach Coehn und Osaka[187]) die niedrigste EMK., mit der es möglich ist, Wasser unter Hervorbringung deutlich sichtbarer Gasblasen zu elektrolysieren, 1,28 Volt. Allerdings wird hierdurch nur eine obere Grenze für die wahre EMK. der Knallgaskette gegeben. Sodann fanden Haber und L. Bruner[177, 188]), daß Ketten von der Zusammensetzung

Luftsauerstoff | geschmolzenes Ätznatron | Wasserstoff,

wobei die Elektrode an der Wasserstoffseite aus Kohle, die Gegenelektrode aus Eisen bestand (sogenanntes Jacquessches Kohleelement), folgende Spannungen besitzen:

°C	312	336	388	412	472	532
Volt	1,24	1,21	1,17	1,15	1,07	1,03

Obwohl die Beziehung dieser Werte auf die Knallgaskette unter gewöhnlichen Umständen schwierig ist, da die Wasserdampftension über dem geschmolzenen Ätznatron nur geschätzt werden kann, so sieht man doch, daß sie für einen höheren Wert der Knallgaskette spricht, als ihn die Grovesche Gaskette hat. Von dieser Unbestimmtheit frei sind weitere Versuche von Haber und Fleischmann[189]) über die EMK. von Knallgasketten bei hoher Temperatur (zwischen 400° und 800° C), bei denen eine Glasplatte als Elektrolyt diente, während auf deren beiden Seiten aufgebrannte Platin- oder Goldüberzüge die Elektroden darstellten. An diese wurde je Wasserstoff und Sauerstoff, beide beladen mit Wasserdampf von bekannter Spannung, geleitet. Gasketten dieses Baues zeigten, wenn der Sauerstoffdruck rund 0,9 Atmosphären, der Wasserstoffdruck 0,96 Atmosphären und der Druck des Wasserdampfes in beiden Gasräumen zwischen 19 und 20 mm Hg betrug, die folgenden Werte:

°C	Elektrodenmaterial	Volt gemessen	Volt berechnet
470°	Pt Au	1,164 1,165	1,173
570°	Pt Au	1,143 1,151	1,161
803°	Pt	1,097 1,088	1,130

Bei den Versuchen von 800° diente statt Glas Porzellan als Elektrolyt. Unter „Volt berechnet" stehen in der Tabelle diejenigen Werte, die sich aus der weiter unten angegebenen Formel für die freie Bildungsenergie des Wassers nach Haber und L. Bruner ergeben. Die gefundenen Werte an den Ketten mit Glas deuten ebenso wie die an den Ketten mit Ätznatron auf eine EMK. der Knallgaskette bei gewöhnlicher Temperatur, die über 1,2 Volt liegt.

Das gleiche Ergebnis hatte auch die Berechnung der Dissoziation des Wasserdampfes durch Kombination der älteren Werte für die Kohlensäuredissoziation mit den Daten des Wassergasgleichgewichts[190]), wobei Haber[191]) für die Knallgaskette den Wert 1,212 Volt fand.

Die elektrische Arbeit 4EF bei der Bildung von zwei Molen Wasser aus seinen Elementen steht in der folgenden nahen Beziehung zur freien Bildungsenergie des Vorganges. Während jene gewonnen wird, entstehen aus 3 Molarvolumina Knallgas vom Druck $P_{H_2} = P_{O_2} = 1$ Atm., bei 25° 2 Molarvolumina Wasser vom Druck $P_{H_2O} = 23{,}6$ mm $= 0{,}031$ Atm. Vom äußeren Druck wird daher die Volumarbeit RT geleistet, so daß die vom System geleistete Arbeit ist:

$$4EF - RT.$$

Anderseits hat man für dieselbe Zustandsänderung die ergochemische Gleichung:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + RT\ln\frac{P^2_{H_2} \times P_{O_2}}{P^2_{H_2O}} + RT\ln\frac{p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2} \times p_{O_2}} - RT.$$

Hier bedeuten die kleinen indizierten p die Drucke beim Gleichgewicht. Der reziproke Wert dieses Quotienten liefert die Dissoziationskonstante des Wassers K. Demnach erhält man für die EMK. der Knallgaskette:

$$E = \frac{RT}{4F}\left(\ln\frac{P^2_{H_2} \times P_{O_2}}{P^2_{H_2O}} + \ln\frac{1}{K}\right).$$

Inzwischen ist nun die Dissoziation des Wasserdampfes durch Nernst und v. Wartenberg bestimmt worden; die mit den gewonnenen Daten nach den Seite 80 angegebenen Formeln für 25° C berechnete Dissoziationskonstante K gibt nach Nernst für $E_{25°} = 1{,}2322$ Volt und bestätigt somit den von Lewis auf ganz anderem Wege erhaltenen Wert $E_{25°} = 1{,}217$ Volt bis auf etwa 1 Centivolt.

Um die Dissoziationskonstante als Temperaturfunktion darzustellen, wozu in bekannter Weise die Bildungswärme des Wassers in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur eingeführt werden muß, benutzt Nernst[192]) den Ausdruck:

$$\log\frac{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}}{p^2_{H_2O}} = -\frac{25050}{T} - 1{,}75\log T - 0{,}00613T + 0{,}2,$$

während Haber und Bruner[177]) unter Zugrundelegung der Seite 81 angegebenen Formel für die Bildungswärme des Wassers und der von Nernst-Wartenberg bestimmten Dissoziationsgrade die freie Bildungsenergie von 1 Mol Wasser darstellen durch die Gleichung

$$A = 57066 + 2{,}974T\ln T - 0{,}00125T^2 - 4{,}56T\log^{10}\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P^{1/2}_{O_2}} + 7{,}60\,T.$$

Die indizierten P bedeuten die Drucke in Atmosphären, unter denen die Ausgangsstoffe stehen und die Reaktionsprodukte erhalten werden. Beide Ausdrücke geben nach Haber[193]) für die EMK. der Knallgaskette bei 25° C

praktisch identische Werte, nämlich (nach Habers Rechnung) jene 1,222 Volt, diese 1,224 Volt.

Elektrolyse des Wassers. Die wesentlichen Produkte der Elektrolyse des Wassers sind Wasserstoff und Sauerstoff, unter bestimmten Umständen treten daneben in kleiner Menge auch Hydroperoxyd und Ozon auf. Da Wasser sehr geringes Leitvermögen besitzt, so handelt es sich in der Praxis stets um die Elektrolyse verdünnter Lösungen, vor allem um die Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure und Kali- oder Natronlauge. Die dabei auftretende Polarisation ist eine äußerst verwickelte Funktion der mannigfaltigsten Umstände, wie der Natur der Elektroden und ihrer Veränderungen während der Elektrolyse, der Gestalt, Größe und Oberfläche der Elektroden, der Konzentrationsveränderungen des Elektrolyten an den Elektroden während der Elektrolyse, der gegenseitigen Depolarisation der Elektroden durch die Produkte der Elektrolyse oder anwesende fremde Stoffe, der Temperatur usf.

Da die EMK. der Bildung von Wasser aus den Elementen von Atmosphärendruck zwischen 1,22 und 1,23 Volt liegt, so sollte dies auch die Spannung sein, mit der man Wasser mit Gewinnung der Elemente unter Atmosphärendruck, also unter Bildung von Gasblasen an den Elektroden elektrolysieren kann, wenn sich Elektroden finden, an denen der Vorgang umkehrbar erfolgt. Tatsächlich sind Coehn und Osaka[187]) diesem Wert recht nahe gekommen, indem sie Entwicklung von Sauerstoffgas mit 1,28 Volt beobachten konnten, wenn in Kalilauge einer Anode von schwammigem Nickel ein mit Wasserstoff beladenes platiniertes Platinblech als Kathode gegenüberstand. Mit anderen Anoden aber braucht man, um Gasblasen elektrolytisch zu erzeugen, bei sonst gleicher Anordnung höhere Mindestspannungen, und zwar an Anoden von:

glattem Nickel	1,35 Volt
Cobalt	1,36 „
Eisen	1,47 „
platiniertem Platin	1,47 „
glattem Palladium	1,65 „
glattem Platin	1,67 „
Gold	1,75 „

Auch kathodisch tritt dieselbe Erscheinung auf. Die geringste Spannung, die nötig ist, um an verschiedenen Elektroden das Auftreten von Wasserstoffblasen zu bewirken, liegt stets über dem umkehrbaren Potential des Wasserstoffs an platinierter Platinelektrode und zwar in normaler Schwefelsäure nach Caspari[67]) und E. Müller[194]) um folgende Beträge:

Kathodenmaterial	Überspannung des Wasserstoffs	
	nach Caspari	nach E. Müller
Pt blank	0,09 Volt	0,07 Volt
Ag „	0,15 „	0,05 „
Ni „	0,21 „	0,03 „
Cu „	0,23 „	0,03 „
Pd „	0,46 „	0,24 „
Sn „	0,53 „	0,43 „
Pb „	0,64 „	0,35 „
Hg „	0,78 „	0,42 „

Diese Überspannungen sind nur untere Grenzwerte; bei höherer Stromdichte des elektrolysierenden Stromes wachsen sie nach J. Tafel[195]) noch

beträchtlich an und erreichen ihren maximalen Wert erst, nachdem die Elektrolyse längere Zeit in Gang gehalten worden ist. So steigt bei der Elektrolyse 2fach normaler Schwefelsäure mit einer Stromdichte von 0,1 Amp./qcm die kathodische Überspannung an den nachstehenden Metallen auf folgende Beträge[196]):

Hg	Sn	Cu	Ni	Pt (platiniert)
1,30	1,16	0,79	0,74	0,08 Volt

Ganz Ähnliches gilt für die anodische Überspannung; auch diese nimmt von den oben verzeichneten Mindestwerten bei Durchführung der Elektrolyse mit etwas stärkeren Strömen mit der Zeit noch zu.[197]) Namentlich für platiniertes Platin nimmt sie tagelang zu und steigt bis auf 2,1 Volt gegen das Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode.

So kommt es, daß zur Durchführung „flotter" Elektrolyse des Wassers in Lösungen von Säuren oder Basen Spannungen erforderlich sind, welche oberhalb 2,5 Volt liegen und bis zu 3,0 Volt erreichen können. Daß die Mindestspannung zur Elektrolyse des Wassers zwischen Platinelektroden 1,68 Volt beträgt und dieser Wert von der Natur des Elektrolyten, sofern es Säuren oder Basen sind, unabhängig ist, ist von Le Blanc[198]) nachgewiesen worden. Bei Verwendung von Salzen an deren Stelle erhebt sich die Polarisation auf beiläufig 2,2 Volt, da der Stromdurchgang den Elektrolyten an der Kathode alkalisch und an der Anode sauer werden läßt und so eine Säure-Alkalikette schafft, deren elektromotorische Kraft vom elektrolysierenden Strom ebenfalls überwunden werden muß.

Eine einheitliche Auffassung der Erscheinungen der Überspannung scheint zurzeit noch undurchführbar[196]); für das anodische Verhalten, speziell des Platins, verschafft sich der Umstand mehr und mehr maßgebende Geltung, daß dasselbe nicht unangreifbar ist, sondern durch den elektrolytischen Sauerstoff oxydiert wird[199]), vielleicht zu einem Oxyde vom Charakter der Peroxyde.*)

Unterhalb der Spannung, welche die Elektrolyse des Wassers unter Entwicklung von Gasblasen erlaubt, sinkt der elektrolysierende Strom nicht völlig auf Null herab; vielmehr kann man, streng genommen, mit beliebig kleiner Spannung elektrolysieren, nur erhält man dann nicht Gase von Atmosphärendruck, sondern Wasserstoff und Sauerstoff in entsprechend kleiner Konzentration gelöst in den Elektroden und im Elektrolyten. Die dadurch hervorgebrachte Polarisation der Elektroden vermindert sich ständig durch das Hinwegdiffundieren der Produkte der Elektrolyse und durch deren gegenseitige Vernichtung, wenn sich dieselben an der Oberfläche katalysierend wirkender Metallelektroden zu Wasser (und eventuell Hydroperoxyd) verbinden. So wird durch jede angelegte Spannung ein dauernder kleiner wasserzersetzender Strom möglich, der sog. Reststrom.[200]) Für den Fall, daß die chemische Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff an der Oberfläche der polarisierten Elektrode groß ist gegen die Diffusionsgeschwindigkeit des aus dem Elektrolyten nach der Elektrode hin diffundierenden Gases, läßt sich nach Nernst und Merriam[200]) die Größe des Reststromes aus dieser Diffusionsgeschwindigkeit berechnen. In dem Ge-

*) Das Zerfallspotential dieses zu vermutenden Peroxyds nach $2PtO_2 \rightarrow 2PtO + O_2$ könnte sehr wohl über dem atmosphärischen Sauerstoffpotential liegen, wenn auch das Bildungspotential nach $Pt + O_2 \rightarrow PtO_2$ darunter läge.

biete angelegter Spannungen, in dem dies zutrifft, muß bei konstant gehaltenen Diffusionsbedingungen die Größe des Reststromes von der Spannung unabhängig sein.[201] Die hierfür verlangte große Reaktionsgeschwindigkeit besteht nach Sackur[200]) an Platinelektroden nur dann, wenn sie platiniert und mit Wasserstoff beladen sind, während dem anodisch mit Sauerstoff beladenen diese Fähigkeit in weit geringerem Grade zukommt oder gänzlich fehlt.

Daß in den Stromspannungskurven der Elektrolyse des mit Säuren oder Basen leitend gemachten Wassers in der Nähe von 1,1 Volt ein ausgezeichneter Punkt (Knickpunkt) auftrete, wie es den Anschein hatte[202]), ist neuerdings, namentlich durch eine Arbeit von Westhaver[200]), hinfällig geworden.

Der allgemeine Verlauf der Stromspannungskurven bei der Elektrolyse angesäuerten Wassers zwischen einer großen unpolarisierbaren, als Anode dienenden, Wasserstoffelektrode und einer kleinen polarisierten Kathode besitzt, wenn durch starke Rührung für definierte Konzentrationsverhältnisse gesorgt wird, die folgende Gestalt: Die Kurve steigt bis zu einigen Zehntel Volt Spannung linear an, verfolgt darauf während einiger weiterer Zehntel Volt einen mehr oder weniger ausgesprochenen horizontalen Lauf (sog. „Grenzstrom" nach Erich Brunner) und nimmt schließlich wieder eine angenähert linear aufsteigende Richtung. Die Stromspannungskurve hat unter den genannten Umständen also zwei Wendepunkte. Von diesem komplizierten Verhalten kann man sich durch eingehende Untersuchung der Konzentrationsgefälle in der Nähe der polarisierten Elektrode ausreichende theoretische Rechenschaft geben. Vergl. hierzu A. Eucken[202a]): „Über den stationären Zustand zwischen polarisierten Wasserstoffelektroden".

Wird mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser mit kleinen Spannungen elektrolysiert, die zur gasförmigen Abscheidung der Zersetzungsprodukte nicht genügen, und bespült man die Kathode mit Sauerstoff, so entsteht daselbst Hydroperoxyd, in guter Stromausbeute namentlich, wenn die Kathode aus Silber besteht, da dieses auf das gebildete Hydroperoxyd nicht katalysierend einwirkt.[203]) Bei Spannungen, welche 1,1 Volt nicht übersteigen, kann man $^{8}/_{9}$ der Menge an Hydroperoxyd gewinnen, welche dem durch den Elektrolyten gegangenen Strome entspricht.[204])

Dagegen entsteht anodisch primär kein Hydroperoxyd, auch nicht, wenn mit hohen Spannungen elektrolysiert wird, wohl aber wird es zersetzt, wenn es dem Anodenraum zugesetzt wird.[205]) Nicht zu verwechseln damit ist das Auftreten kleiner Mengen Hydroperoxyd, welche durch Hydrolyse entstehen, wenn man elektrolytisch Überschwefelsäure herstellt.

Was die Entstehung von Ozon anlangt, so findet man im Elektrolytsauerstoff beim Arbeiten mit glatten Platinelektroden in schwefelsaurer Lösung bei genügend hohem Anodenpotential häufig Ozon; beträchtlich wird seine Menge bei der Elektrolyse von starker Flußsäure und von Überchlorsäure mit hohen Stromdichten, namentlich bei niederer Temperatur. Gräfenberg[206]) erhielt bei 15° aus 40proz. Flußsäure mit einer anodischen Stromdichte von 7,8 Amp/qcm 5 g Ozon in 100 g des Anodengases. In alkalischer Lösung entsteht an Platin sehr wenig, an Nickel kein Ozon.[187])

Wasserstoffperoxyd (Hydroperoxyd), H_2O_2. Verbindungsgewicht: 34,02. Das Hydroperoxyd wurde von Thénard im Jahre 1818 entdeckt als Produkt der Einwirkung von Säuren auf Bariumperoxyd. Nach Schöne[207]) ist Wasserstoffperoxyd ein ziemlich regelmäßiger Bestandteil der Atmosphäre

in einer Konzentration von etwa $4 \cdot 10^{-10}$ g oder 10^{-11} Molen pro Liter Luft.*) Die Quelle dieses Hydroperoxyds wird wohl die langsame Vereinigung des Wasserstoffs der Atmosphäre mit Sauerstoff sein. Nach Baker[208]) findet im Sonnenlicht eine langsame Vereinigung der beiden Gase statt. Daß dabei in erster Reaktionsstufe Hydroperoxyd entsteht, ist nach anderweitigen Erfahrungen (siehe weiter unten) wahrscheinlich.

Darstellung. Man gewinnt Hydroperoxyd durch Wirkung von Säuren (Schwefelsäure) auf Bariumperoxyd oder seine Verwandten: Calciumperoxyd, Natriumperoxyd. Zweckmäßig versetzt man das Hydrat des Bariumperoxyds, $BaO_2 . 8H_2O$, mit verdünnter Schwefelsäure 1:5 und erhält so ein etwa 3proz. Hydroperoxyd. Zur Reinigung wird die rohe filtrierte Lösung mit Soda versetzt bis zur alkalischen Reaktion und mit dem 10fachen Volum Äther ausgeschüttelt. Hierbei geht der größte Teil des Hydroperoxyds in den Äther über. Aus der abgetrennten ätherischen Lösung wird der Äther auf dem Wasserbade vertrieben.[209]) Zur Konzentration der verdünnten wäßrigen Lösung, welche insbesondere keine alkalische Reaktion haben darf und frei sein muß von Spuren von Schwermetallsalzen und suspendierten festen Teilchen, da dieselben auf Hydroperoxyd zersetzend wirken, wendet man zunächst partielles Gefrieren an, wobei man bis zu 18 Proz. kommt, oder partielles Verdampfen, wobei man im offenen Gefäß zu 20 Proz. und bei der Destillation unter vermindertem Druck (bei 68 mm Hg) zu 50 Proz. gelangt. Durch Ausschütteln mit Äther und Verjagen desselben treibt man die Konzentration zu 74 Proz. Diese Lösung unterwirft man unter 65 mm Druck fraktionierter Destillation und gewinnt zwischen 81^0 und 85^0 90,5proz. Hydroperoxyd. Wird dieses von neuem bei 65 mm destilliert, so geht zwischen 84^0 und 85^0 99,5proz. Hydroperoxyd über.[210]) Das gänzlich wasserfreie Präparat gewinnt man, indem man 95—96proz. Hydroperoxyd in Ätherkohlensäure taucht, wobei es zu einer harten Masse erstarrt. Bringt man etwas davon in 80—90proz. Hydroperoxyd, das auf -8^0 bis -10^0 abgekühlt ist, so schießen sofort säulenförmige, wasserhelle Kristalle an, die, von der Mutterlauge abgesaugt, bei -2^0C schmelzen und reines Hydroperoxyd sind.[211]) Das bequemste Ausgangsmaterial zur Darstellung ist die 30proz. reine Lösung, welche E. Merck-Darmstadt in Paraffinflaschen in den Handel bringt.

Physiographie. Hydroperoxyd ist eine farblose, sirupdicke, salpetersäureartig riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,458[212]), welche unter 29 mm Druck bei 69^0 C und unter 65 mm bei 85^0 C siedet und bei -2^0 C. erstarrt. Bei der Abkühlung wird der Gefrierpunkt indessen sehr weit, bis über -30^0, unterschritten, wenn nicht, wie oben geschildert, durch einen Impfkristall die Überschmelzung aufgehoben wird. Die Lichtbrechung für die D-Linie beträgt bei $20{,}4^0$ C 1,406.[212]) Hydroperoxyd leitet die Elektrizität besser als Wasser. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis. Die Lösung in Wasser entwickelt 460 cal pro Mol.[213]) Die Dielektrizitätskonstante der 45,9proz. wäßrigen Lösung hat nach Calvert[213a]) bei 18^0 C den sehr hohen Wert 84,7. — Verdünnte Lö-

*) Diese Menge ist noch bedeutend größer als diejenige, welche sich nach Nernst (Ztschr. phys. Chem. **46**, 720, 1903) aus der Affinität (0,37 Volt) der Reaktion $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ berechnet. Danach würden nämlich $10^{-18,8}$ Mole pro Liter in der Luft zum Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur gehören.

sungen von Hydroperoxyd wirken antiseptisch und werden in der Wundbehandlung angewendet. Auch dient dasselbe zu Bleichzwecken.

Chemisches Verhalten. Konzentrierte Lösungen von Hydroperoxyd und der reine Stoff selbst explodieren in Berührung mit katalytisch wirkenden Substanzen und entzünden brennbare Körper. 90—95proz. Hydroperoxyd wird durch eine Spur Platinmohr oder Braunsteinpulver mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt; Mischungen von Kohle oder Magnesium mit Braunstein entzünden sich damit. Einige Tropfen reines Hydroperoxyd, auf Wolle oder einen Schwamm gebracht, rufen Entflammung hervor. Mit Ferrum reductum reagiert Hydroperoxyd nicht für sich allein, sondern erst nach Zusatz von etwas Braunstein. —

In wäßriger Lösung bildet Hydroperoxyd die Ionen $H^{\cdot}$ und HO_2'; es ist danach eine, allerdings schwache, Säure. Bei der Elektrolyse wandert HO_2' nach der Anode, seine Wanderungsgeschwindigkeit beträgt 45 rez. Ohm bei 25° C. Die Salzbildung auf Zusatz von Alkalien kann daran erkannt werden, daß der Gefrierpunkt verdünnter Natronlauge auf Zusatz von H_2O_2 nicht sinkt, indem die Zahl gelöster Mole wegen der Salzbildung ungeändert bleibt, ferner daraus, daß die Leitfähigkeit der Alkalien durch Zusatz von H_2O_2 bedeutend (auf die Hälfte) sinkt, indem die rasch wandernden Hydroxylionen verschwinden, endlich daran, daß die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch Alkalien zurückgeht, indem die katalysierenden Hydroxylionen bedeutend vermindert werden, und daß der Teilungskoeffizient des Hydroperoxyds zwischen Wasser und Äther auf Zusatz von Alkalien abnimmt indem die Konzentration des H_2O_2 bei der Salzbildung abnimmt.[214])

Als Salzbildung ist nun auch die Ausfällung der Peroxyde des Calciums, Bariums, Cadmiums, Zinks aus den Lösungen ihrer Salze zu betrachten, und vielleicht ebenfalls die Ausfällung der Peroxyde des Bleis, Mangans, Thalliums (PbO_2, MnO_2, Tl_2O_3) aus den Lösungen ihrer Oxydulsalze durch Hydroperoxyd in ammoniakalischer Lösung. Allerdings geben diese Peroxyde, mit Säuren behandelt, nicht wieder Oxydulsalze und Hydroperoxyd zurück, sondern in erster Reaktionsstufe Salze höherer Oxydationsstufen ($PbCl_4$, $MnCl_4$), so daß man beispielsweise beim Blei, zwischen zwei Formen zu unterscheiden hätte: $\overset{II}{Pb}O_2$ und $\overset{IV}{Pb}O_2$, von denen bis jetzt nur die zweite, als die beständigere, bekannt wäre.[215])

Außer durch Salzbildung tritt Hydroperoxyd auch durch Anlagerung und doppelte Umsetzung in Verbindungen ein. Bei den ersteren unterscheidet man, wie bei den Verbindungen des Wassers, molekulare und atomistische, beispielsweise:

$$CaCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2,\ H_2O_2$$ [215])

$$MoO_3 + H_2O_2 = H_2MoO_5.$$ [216])

Als Beispiel für doppelte Umsetzung sei genannt:

$$\underset{\text{Acetyloxyd.}}{(CH_3CO)_2O} + H_2O_2 = \underset{\text{Acetylperoxyd.}}{(CH_3CO)_2O_2} + H_2O$$ [217])

Über Oxydation und Reduktion siehe S. 90. Hydroperoxyd ist scharf erkennbar durch eine Anzahl Farbreaktionen, von denen die empfindlichste die Gelbfärbung ist, welche auf Zusatz einer Auflösung von Titansäure in Schwefelsäure zu Hydroperoxyd entsteht. Sie gestattet noch seine Erkennung in Lösungen, welche 1 Teil auf 1800000 Teile Wasser enthalten.

Vielfach verwendet man zum Nachweis von Spuren von Hydroperoxyd Jodkaliumstärkekleister. Durch Abscheidung von Jod erfolgt Blaufärbung. Die Reaktion ist überaus empfindlich, verläuft jedoch für sich in großer Verdünnung sehr träge. Das Zeitgesetz der Reaktion zwischen HJ und H_2O_2 ist ein solches der zweiten Ordnung. Daraus folgerten Noyes und Scott[218]), daß die Reaktion in zwei Stufen verläuft: a) $HJ + H_2O_2 = HJO + H_2O$, b) $HJO + HJ = H_2O + J_2$, von denen nur a) eine merkliche Zeit erfordert. In neutraler Lösung wird die Reaktion sehr beschleunigt durch Ferrosulfat, in saurer Lösung durch ein Gemisch von Ferrosulfat und Kupfersulfat. Ebenso wirken Molybdän- und Wolframsäure. Mit diesen letzteren entstehen wahrscheinlich in erster Linie Persäuren, welche ihrerseits auf Jodwasserstoff einwirken (Übertragungskatalyse[219])). In neutraler Lösung wirkt Ferrosulfat nicht als eigentlicher Katalysator, da dasselbe dabei dauernd verändert wird, nämlich in die Oxydstufe übergeht. Intermediär entsteht wahrscheinlich ein Eisenperoxyd, das seinerseits mit Jodkalium reagiert.[220])

Zur quantitativen Bestimmung des Hydroperoxyds verwendet man die Reaktion: $5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2$ oder auf Ionenformeln vereinfacht: $2MnO_4' + 6H^{\cdot} + 5H_2O_2 = 2Mn^{\cdot\cdot} + 8H_2O + 5O_2$. Ein Mol Hydroperoxyd entspricht $^2/_5$ Mol Permanganat. Nach Engel[221]) wirkt reines Permanganat nur langsam auf Hydroperoxyd; indessen tritt alsbald Selbstbeschleunigung der Reaktion ein, indem Manganosulfat dieselbe katalysiert. Um einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen, stellen wir uns eine Kette vor: $Pt \left| \begin{matrix} KMnO_4 \\ n\text{-}H_2SO_4 \end{matrix} \quad \begin{matrix} H_2O_2 \\ n\text{-}H_2SO_4 \end{matrix} \right| Pt$. Bei Stromschluß fließt der positive Strom im Draht von der Permanganat- zur Hydroperoxydelektrode. An der ersteren entsteht Manganoion, an der letzteren entwickelt sich Sauerstoff. Anoden- und Kathodenvorgang gehorchen beziehungsweise den Elektrodengleichungen:

$$MnO_4' + 8H^{\cdot} + 5\ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$$
$$H_2O_2 + 2\oplus = O_2 + 2H^{\cdot}.$$

Demnach entstammt der entwickelte Sauerstoff dem Hydroperoxyd, dessen Wasserstoff das Permanganat reduziert.

Bildung. Hydroperoxyd ist ein unbeständiger Stoff; er zersetzt sich von selbst in Sauerstoff und Wasser. Trotzdem tritt H_2O_2 bei der direkten Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff als Zwischenprodukt auf, indem die Geschwindigkeit seiner Bildung diejenige seiner Zersetzung in Sauerstoff und Wasser bei niedriger Temperatur und Abwesenheit spezifischer Katalysatoren übertrifft. Zwar entsteht bei der bestbekannten Umsetzung des Knallgases, nämlich bei Gegenwart von Platin in seinen verschiedenen Formen, als Blech, Schwamm, Mohr und Sol, kein Hydroperoxyd, weil eben Platin die Zersetzung desselben in Wasser und Sauerstoff befördert. Wenn indessen derartige Stoffe abwesend sind, so bemerkt man ganz allgemein, daß bei der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zuerst das unbeständige Hydroperoxyd entsteht. Dies entspricht dem Gesetz der Reaktionsstufen, wonach bei chemischen Vorgängen allerart nicht gleich der beständigste Zustand erreicht wird, sondern der energetisch nächstliegende.[222]) So bildet sich beispielsweise Hydroperoxyd bei der Oxydation von Palladiumwasserstoff an der Luft, desgleichen, wenn man Luft an eine Silberelektrode leitet, an der sich Wasserstoff elektrolytisch abscheidet, oder an die Kathode einer Voltaschen Kette, an der sich Wasserstoff entwickelt. Ferner entsteht Hydroperoxyd allgemein aus

dem naszierenden Wasserstoff, wenn Luft zugegen ist. Freilich muß hier, wenn annähernd quantitative Ausbeute erhalten werden soll, dafür gesorgt werden, daß das entstehende Hydroperoxyd nicht sofort durch die reduzierende Substanz wieder verzehrt wird, welche zuerst den Wasserstoff entwickelt hatte. Dies läßt sich erreichen, wenn das Hydroperoxyd in dem Maße, in dem es sich bildet, dem Reaktionsgemisch entzogen wird, am einfachsten durch Salzbildung, z. B. mit Hilfe von Kalk oder Baryt. Als M. Traube[223]) Zinkamalgam mit Kalkmilch, Manchot[224]) Cobaltocyankalium, Oxanthranol, Indigweiß mit Barytwasser und Luft schüttelten, erhielten sie eine dem in Freiheit gesetzten Wasserstoff entsprechende Menge Calcium-, bez. Bariumperoxyd, während die reduzierenden Stoffe beziehungsweise in Zinkhydroxyd, Cobalticyankalium, Anthrachinon und Indigo übergingen. Das Auftreten von Hydroperoxyd ist ein Fall von „Sauerstoffaktivierung".[225]) Da H_2O_2 ein stärkeres Oxydationsmittel ist, als Luftsauerstoff, so sieht es so aus, als ob dieser zum Teil „aktiviert" werde, während er zum anderen Teil sich mit oxydablen Materien verbindet. Wenn man die beiden aufeinanderfolgenden Prozesse, die in allen diesen, übrigens sehr mannigfaltigen Fällen von Oxydation vorliegen, in eine einzige Reaktionsgleichung zusammenzieht, so haben wir, beispielsweise beim Zink:

$$\left.\begin{array}{l} Zn + H_2O = ZnO + H_2 \\ H_2 + O_2 \quad = H_2O_2 \end{array}\right\} +$$
$$Zn + H_2O + O_2 = ZnO + H_2O_2$$

Man erkennt leicht, daß die Energiezufuhr, welche zum Übergang des beständigen Wassers in das unbeständige Hydroperoxyd nötig ist, von der Oxydation des Metalls geliefert wird. Der Potentialhub, den die eine Hälfte des in Reaktion tretenden Sauerstoffs gewinnt, wird ausgeglichen durch die Potentialsenkung der anderen Hälfte, welche in das Metalloxyd eingetreten ist.

Statt das Hydroperoxyd an Baryt zu binden, kann man es auch auf andere Stoffe wirken lassen, welche es verzehren. Solche Stoffe nennt man die „Acceptoren" des aktivierten Sauerstoffs. Z. B. entsteht bei der Oxydation von Benzaldehyd an der Luft bei gleichzeitiger Gegenwart von Indigoschwefelsäure oder Acetyloxyd bez. Isatinschwefelsäure oder Acetylperoxyd (eigentlich Acetylbenzoylperoxyd[226])). Im letzteren Falle haben wir die Reaktionsfolge:

$$\begin{array}{rl} C_6H_5COH + H_2O & = C_6H_5COOH + H_2 \\ H_2 + O_2 & = H_2O_2 \\ (CH_3CO)_2O + H_2O_2 & = (CH_3CO)_2O_2 + H_2O \end{array}$$

oder zusammengezogen:

$$C_6H_5COH + (CH_3CO)_2O + O_2 = C_6H_5COOH + (CH_3CO)_2O_2 + H_2O.$$

Hier liegt die Energiequelle der Peroxydation im Übergang des Aldehyds zur Säure.

Die zweite Klasse der Bildungsweisen des Hydroperoxyds besteht in der Zersetzung von Peroxyden durch Wasser oder Säuren. Hierher gehört die Darstellung des Hydroperoxyds. Eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, Terpentinöl, Dimethylfulven, Hexylen usw.[227]), ebenso Metalle (Natrium, Lithium, Magnesium) und Oxyde, z. B. Bariumoxyd und Chromoxyd[228]) verbinden sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Peroxyden (BaO_2, CrO_2). Diese Stoffe geben bei Gegenwart von Wasser „aktivierten" Sauerstoff, d. h. sie oxydieren Indigoschwefelsäure, scheiden Jod aus Jodkalium ab usw., indem durch Wasser

aus dem Peroxyd Hydroperoxyd in Freiheit gesetzt wird. Aus dem Peroxyd entsteht dabei ein Hydroxyd oder eine Säure. Es handelt sich dabei nicht um Oxydation des Wassers durch das Peroxyd, sondern um eine Hydrolyse. Die Energiequelle zur Bildung aus Luftsauerstoff und Wasser unter Vermittlung des Peroxyds liegt hier im Übergang des Peroxyds zum Hydroxyd (bez. zur Säure). Z. B.:

$$BaO + O = BaO_2$$
$$BaO_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2O_2$$
$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_2O$$

oder zusammengezogen: $BaO + O + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$

Zersetzung. Wie bemerkt, ist Hydroperoxyd ein zersetzlicher Stoff, der von selbst in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Diese Reaktion wird durch eine große Zahl von Katalysatoren beschleunigt, wobei sich das Interesse namentlich auf die Art der Wirkungsweise der letzteren richtet.

Das Licht übt auf die Zersetzung von reinem wäßrigen Hydroperoxyd einen sehr geringen Einfluß; ist aber gleichzeitig Ferro- und Ferricyankalium zugegen, so erhält man lebhafte Zersetzung, welche auch nach unterbrochener Belichtung im Dunkeln anhält. Die Geschwindigkeit der Zersetzung folgt dabei der Gleichung erster Ordnung. Vermutlich entsteht im Licht aus den Eisensalzen ein kolloid gelöster Stoff, der die Zersetzung katalysiert.[229])

Am ausführlichsten ist die Zersetzung des Hydroperoxyds durch kolloides Platin (Platinsol) von Bredig[230]) untersucht worden. Die Geschwindigkeit ist hierbei erster Ordnung, d. h. der ersten Potenz der Konzentration des Hydroperoxyds proportional. Jedoch scheint dies über den chemischen Vorgang nichts auszusagen, da die Reaktion eine heterogene ist und der Vorgang, der zur Messung kommt, vielleicht der Hauptsache nach in der Diffusion des gelösten Hydroperoxyds nach der Oberfläche der Platinteilchen hin und des Sauerstoffs von ihr weg besteht. Die Zersetzung selbst verläuft im Vergleich zu den Diffusionsgeschwindigkeiten wahrscheinlich unendlich rasch. Die Geschwindigkeit der Zersetzung nimmt zwischen 25 und 85^0 C für je 20^0 rund um das Dreifache zu. Hält man das Platinsol längere Zeit auf erhöhter Temperatur, so nimmt seine Wirksamkeit ab, indem es seinen Zustand allmählich ändert und schließlich ausflockt. Die Katalyse nimmt mit der Konzentration des Platinsols schnell zu, aber nicht proportional derselben. Vermindert man die Konzentration des Platins in geometrischer Progression (2:1), so sinkt auch die Geschwindigkeitskonstante der Katalyse in geometrischer Progression, aber mit einem anderen Quotienten (ungefähr 3:1). Es gibt eine Anzahl Substanzen, welche die Katalyse des Platinsols aufheben. Sie werden als Platingifte bezeichnet; auffallenderweise befinden sich unter diesen die Blutgifte und andere für Enzyme giftige Substanzen. Bei sehr geringen Zusätzen solcher Gifte tritt nach einiger Zeit wieder Erholung des Platins ein. 1 Mol Platinsol wird vergiftet durch 0,005 Mol Blausäure, 0,008 Jodcyan, 0,014 Mol Jod, 0,4 Mol Quecksilberchlorid, ferner durch Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Natriumthiosulfat, Phosphor, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Quecksilbercyanid, Schwefelkohlenstoff und in schwächerem Maße durch Anilin, Brom, Salzsäure, Oxalsäure, phosphorige Säure, Natriumnitrit u. a. m. Nahezu indifferent sind Äthyl- und Amylalkohohl, Äther, Glyzerin, Terpentinöl, Chloroform. Durch teilweise Lähmung der Katalyse wird, was bemerkenswert ist, nur die Konstante, aber nicht das Zeitgesetz der

Zersetzung geändert. Die Ursache der Lähmung ist wohl nicht bei allen Giften dieselbe. In manchen Fällen, z. B. bei Jod- oder Schwefelabscheidung am Platin, mag die Hemmung durch chemische oder mechanische Verunreinigung der Platinoberfläche bewirkt sein, in anderen, z. B. beim Kohlenoxyd, mag durch Änderung des Oberflächenzustandes des Platins das Hydroperoxyd aus dessen Oberfläche verdrängt werden. — Die Empfindlichkeit des Hydroperoxyds für kolloides Platin ist sehr groß; die katalytische Wirkung ist noch deutlich in einer Verdünnung des Platins von $1{,}4 \cdot 10^{-7}$ Molen pro Liter.

Auch an platinierten Platinblechen findet katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds statt.[231]) Die Geschwindigkeit der Zersetzung ist auch hier erster Ordnung und die Konstante proportional der wirksamen Platinoberfläche, umgekehrt proportional dem Volumen und bei gleichbleibendem Rühren annähernd proportional der $^2/_3$ Potenz der Rührgeschwindigkeit (Tourenzahl). Nimmt man an, daß die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls k gegeben ist durch die Diffusionskonstante D des Hydroperoxyds in der der Platinoberfläche F anhaftenden nicht gerührten Schicht S, so muß gelten $k = \frac{FD}{Sv}$, wo v das Volumen der gerührten Hydroperoxydlösung vorstellt. Bredig und Teletow finden bei einer Tourenzahl von 250 Umdrehungen pro Minute, einer Platinoberfläche $F = 20$ qcm und einem Volum $v = 450$ ccm $k = 0{,}008$ und damit unter Annahme des Diffusionskoeffizienten $D = 60 \cdot 10^{-5}$ qcm/Min. bei 25° C die Dicke der nicht gerührten Schicht $\delta = 0{,}014$ mm. Dies ist ein Wert, der anderweiten Erfahrungen entspricht und somit die gemachten Voraussetzungen unterstützt.

Wendet man dieselbe Rechnung auf die Katalyse mit kolloidem Platin (sog. „mikroheterogenes" System) an, so findet man nach Bredig und Ikeda mit $F = 3$ qcm für 0,08 mg Platin in Kugeln von 0,1 μ Durchmesser in 50 ccm Wasser und $0{,}4343\,k = 0{,}025$ bei 25° C die fiktive Schichtdicke der Diffusion zu $\delta = 0{,}067$ mm. Dieser an sich unmögliche Wert zeigt an, daß im mikroheterogenen System besondere Umstände zur Wirkung kommen, welche wahrscheinlich mit den Eigenbewegungen der Kolloidteilchen zusammenhängen, die eine besondere Form des Rührens darstellen. Da diese Eigenbewegungen mit der Temperatur stark zunehmen und mit der inneren Reibung des Mediums abnehmen, so ist der Temperaturkoeffizient von k und seine Beeinflussung durch, die Zähigkeit erhöhende, Zusätze im mikroheterogenen System viel bedeutender als im makroheterogenen System. In diesem beträgt der Temperaturkoeffizient für 10° nach Bredig und Teletow 1,28, in jenem 1,7. Zusatz von 5 Proz. Zucker erniedrigt im mikroheterogenen System die Geschwindigkeitskonstante um 53 Proz., im makroheterogenen unter gleichen Umständen nur um 33 Proz.

Platinsol bläut unter gewöhnlichen Umständen Jodkaliumstärke. Diese Eigenschaft verschwindet, wenn Platinsol mit Wasserstoff reduziert wird. Läßt man aber das so behandelte Platinsol an der Luft stehen, so tritt nach einiger Zeit die Bläuung mit Jodstärke wieder auf. Dies zeigt, daß Platin mit Sauerstoff reagiert. Nach Leo Liebermann[232]) spielt dieser Umstand eine Rolle bei der Katalyse des Hydroperoxyds. Es zersetzt nämlich reduziertes Platinsol Hydroperoxyd nur langsam. In dem Maße jedoch, wie durch die beginnende Zersetzung des Hydroperoxyds Sauerstoff entsteht, der nun mit dem Platin reagiert, nimmt die Katalyse zu. Man bemerkt also beim Zusammenbringen von reduziertem Platinsol mit Hydroperoxyd eine Inkubationszeit und

ein Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit. Möglicherweise ist die Sauerstoffverbindung des Platins, um die es sich dabei handelt, ein Peroxyd (allgemeiner: ein Oxyd vom Charakter der Peroxyde), so daß die Reaktionsfolge bei der Katalyse des Hydroperoxyds, in Übereinstimmung mit der Annahme von M. Traube, etwa die folgende wäre:

$$Pt + O_2 \longrightarrow PtO_2$$
$$PtO_2 + 2H_2O_2 \longrightarrow Pt + 2H_2O + 2O_2.$$

Ähnlich wie Platinsol wirkt auf Hydroperoxyd die durch Lichtbogenzerstäubung hergestellte kolloide Goldlösung. Diese katalysiert zwar nicht in neutraler und saurer, wohl aber in alkalischer Lösung, wobei bei steigender Alkalinität ein Maximum eintritt. Ein konstanter Geschwindigkeitskoeffizient läßt sich aus den Versuchen in alkalischer Lösung nicht berechnen. Dasselbe gilt auch für die Platinkatalyse bei Alkalizusatz. Lähmung der Goldkatalyse tritt ein durch Schwefelnatrium (0,008 Mol NaHS lähmen 1 Mol Au) und durch Cyankalium (0,0016 KCN pro 1 Au), in schwächerem Maße auch durch Thiosulfat. Nach einiger Zeit tritt jedoch Erholung ein, wahrscheinlich, indem das Hydroperoxyd die Gifte oxydiert. Sublimat lähmt nicht, indem dieses in alkalischer Lösung durch H_2O_2 reduziert wird, wodurch kolloides Quecksilber entsteht, welches seinerseits ein Katalysator für Hydroperoxyd ist. Die Empfindlichkeit der Goldkatalyse ist ähnlich bedeutend wie beim Platin; es katalysiert die Goldlösung noch in einer Konzentration von $0{,}67 \times 10^{-6}$ Molen pro Liter.[233])

Im allgemeinen dieselben Erscheinungen, wie bei Gold und Platin, treten mit einer kolloiden Palladiumlösung auf. Sie ist noch wirksam in der Verdünnung von 1 g Pd auf 260000 Liter in schwach alkalischer Lösung. In schwach saurer Lösung ist das Palladiumsol weniger wirksam. Als Gifte wirken Jod, Schwefelwasserstoff, Sublimat, Blausäure, Arsenwasserstoff. Merkwürdig ist, daß die katalytische Kraft zunimmt, wenn durch das Palladiumsol vor dem Zusatz des Hydroperoxyds Wasserstoff geleitet wird.[234])

Eigentümlich verläuft die Katalyse verdünnten Hydroperoxyds an der Oberfläche des metallischen Quecksilbers. Diese bedeckt sich hierbei mit einem bronzefarbigen Häutchen, an welchem die Gasentwicklung rhythmisch erfolgt. Quecksilber wird von Hydroperoxyd in saurer Lösung oxydiert, Quecksilberoxyd in alkalischer reduziert. Neutralisiert man saure Hydroperoxydlösung über Quecksilber vorsichtig mit Alkali, so kommt man an einen Punkt, wo die Bildung einer braungelben, spiegelnd durchsichtigen Oxydhaut bei mechanischer Erschütterung eben ausbleibt. Die hierzu nötige Alkalität tritt ein, wenn frische 10prozentige Hydroperoxydlösung ungefähr $^1/_{370}$-norm. an Natriumacetat gemacht wird. Während nun in saurer Lösung Hydroperoxyd durch Quecksilber nicht, in alkalischer Lösung aber stürmisch katalysiert wird, tritt in Lösungen von der angegebenen geringen Alkalität eine periodische Katalyse ein. Beim rhythmischen Eintritt der Gasentwicklung erfolgt eine Krümmung der Quecksilberkuppe, in den Ruhepausen eine entsprechende Abflachung. Gleichzeitig mit diesen Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit und Oberflächenspannung finden Oszillationen des elektrischen Potentials des Quecksilbers gegen den Elektrolyten statt. Durch Säure und Alkali werden die Schwingungen ausgelöscht.[235]) Die oxydische Haut, mit der sich das Quecksilber überzieht, besteht nach Bredig und v. Antropoff[236]) aus Quecksilberperoxyd HgO_2, einem zersetzlichen Stoff, der durch Wirkung von Hydroperoxyd auf Quecksilberoxyd bei ganz schwach saurer Reaktion und tiefer

Temperatur gewonnen werden kann, in alkalischem Medium in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt, durch Säuren zu Mercurosalz und Hydroperoxyd zersetzt wird*). Es ist das Mercurisalz des Hydroperoxydanions O_2''.

Hydroperoxyd wird auch von Enzymen katalysiert. Das Blut enthält ein derartiges Enzym, die Hämase, welche in den roten Blutkörperchen enthalten ist. Zur Reindarstellung der Hämase werden die letzteren mit kohlensaurem Wasser ausgezogen, wobei das Enzym mit dem Hämoglobin in Lösung geht. Aus der vom Stroma abfiltrierten Lösung wird die Hämase durch 99-prozent. Alkohol gefällt. Eine reine wäßrige Lösung dieser Fällung zersetzt das Hydroperoxyd sehr energisch, wobei besonders bemerkenswert ist, daß der Verlauf der Zersetzung, der Einfluß der Temperatur, der Säuren und Alkalien, sowie der Gifte die größte Ähnlichkeit mit der Platin-, Gold- und Palladiumkatalyse besitzt. Die Wirkung der Hämase ist proportional ihrer Konzentration bei konstanter H_2O_2-Konzentration und proportional der H_2O_2-Konzentration bei konstanter Hämasekonzentration.[237]) Ähnliche „Katalasen" wie im Blut sind in Pflanzenauszügen, in der Hefe, in Pilzen, in der Milch usw. enthalten.[238])

Eine Katalyse anderer Art wird von Jodion ausgeübt. Es ist seit langem bekannt, daß H_2O_2 von Jodiden zersetzt wird. Das Zeitgesetz dieser Reaktion, welche in homogener Lösung stattfindet, ist ein solches der ersten Ordnung, und die Wirkung ist proportional der Jodionkonzentration. Die Mischung von Hydroperoxyd und Jodkaliumlösung reagiert alkalisch, indem geringe Mengen von hydrolysiertem Hypojodit in ihr enthalten sind, welche von dem durch die chemische Einwirkung von H_2O_2 auf KJ entstandenen Jod und Kali herrühren. Hydroperoxyd und Hypojodition reagieren aber sehr schnell nach der Gleichung:

$$H_2O_2 + JO' = H_2O + O_2 + J',$$

also unter Rücklieferung von Jodion. Man hat es demnach hier mit einer (inneren) Übertragungskatalyse zu tun, deren erste meßbare Reaktionsstufe der Vorgang wäre:

$$H_2O_2 + J' = H_2O + JO',$$

während die zweite, unmeßbar schnelle Phase durch die vorhergehende Gleichung dargestellt würde. Daß bei dem Vorgang nicht, wie früher angenommen, Jodat oder Perjodat als Zwischenprodukt auftritt, kann dadurch ausgeschlossen werden, daß durch Zusatz dieser Salze keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt.[239])

Ganz dieselbe Zwischenreaktion tritt auch bei der Zersetzung des Hydroperoxyds durch saure Jodkaliumlösung unter Jodabscheidung auf, entsprechend dem Reaktionsschema:

$$\begin{array}{ll} (a) & H_2O_2 + J' = H_2O + OJ' \\ (b) & OJ' + 2H^{\cdot} + J' = H_2O + J_2 \\ \hline (c) & H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' = 2H_2O + J_2. \end{array}$$

Dies läßt sich daran erkennen, daß die Geschwindigkeit der Zersetzung des Hydroperoxyds in neutraler Lösung (Jodionkatalyse) gerade doppelt so groß ist, wie diejenige in saurer Lösung (mit Jodausscheidung). Die Geschwindigkeitskonstante für die Jodionkatalyse bei 25° C ist nach Brode[240])

*) Über einen Versuch, die minimale Schichtdicke des katalytisch wirkenden Quecksilbers zu bestimmen, vgl. Bredig und Weinmayr, Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904.

$k_1 = 1{,}33$, die für die Zersetzung unter Jodausscheidung $k_2 = 0{,}61$. Die Verdopplung der Geschwindigkeit bei jener rührt daher, daß dort in der zweiten, unmeßbar schnellen Reaktion nochmals dieselbe Menge Hydroperoxyd zersetzt wird, wie in der ersten, während in saurer Lösung statt dessen die schnelle Reaktion (b) einsetzt.

Auch die folgende, durch Jodion katalysierte Umsetzung

$$H_2O_2 + 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,H^{\cdot} = 2\,H_2O + Na_2S_4O_6 + 2\,Na^{\cdot}$$

vollzieht sich nach Brode ebenso rasch, wie die Reaktion (c), so daß sie jedenfalls auch über die Zwischenstufe (a) verläuft.

Bildungs- und Zersetzungswärme. Die Zersetzung

$$H_2O_2\,(\text{gelöst}) = H_2O\,(\text{flüssig}) + O\,(\text{Gas})$$

entwickelt nach Berthelot[241]): 21700 cal, nach Favre und Silbermann[242]): 23450 cal, Thomsen[243]): 23059 cal. Die Zahl Berthelots gibt, mit der oben angegebenen Lösungswärme vereinigt:

$$H_2O\,(\text{flüssig}) + O\,(\text{Gas}) = H_2O_2\,(\text{flüssig, wasserfrei}) - 22160\,\text{cal.}$$

Mit Rücksicht auf die Bildungswärme des Wassers erhält man:

$$H_2 + O_2 = H_2O_2\,(\text{flüssig, wasserfrei}) + 46840\,\text{cal.}$$

Bildungs- und Zersetzungsenergie. Die Energie der Bildung und Zersetzung des Hydroperoxyds zusammengenommen, muß die des Wassers ergeben nach den ergochemischen Gleichungen:

$$\begin{array}{l} 2\,H_2 + 2\,O_2 = 2\,H_2O_2 + RT\ln K_I^2 - 2\,RT \\ 2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2 + RT\ln K_{II} + RT \\ \hline 2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + RT\ln K_I^2\,K_{II} - RT \end{array}$$

$K_I^2 \times K_{II} = K_{III}$ ergibt die Bildungskonstante des Wassers. Es bedeutet

$$K_I = \frac{C_{H_2O_2}}{C_{O_2} \times C_{H_2}}\,; \quad K_{II} = \frac{C^2_{H_2O} \times C_{O_2}}{C^2_{H_2O_2}}\,; \quad K_{III} = \frac{C^2_{H_2O}}{C^2_{H_2} \times C_{O_2}}\,.$$

Die indizierten C sind Konzentrationen im Gas (Mole im Liter). Zur Bestimmung der Bildungskonstanten K_I und Zersetzungskonstanten K_{II} bedient man sich des Zusammenhangs der Konstanten mit der EMK. der betreffenden Vorgänge.

Wenn man in der Kette $Pt|H_2|n\text{-}H_2SO_4|O_2|Pt$ an die Sauerstoffelektrode H_2O_2 bringt, so bemerkt man ein Sinken der EMK. der Kette. Ist die Konzentration des H_2O_2 im Elektrolyten in der Umgebung der Sauerstoffelektrode molar, so sinkt die EMK. auf ca. 0,8 Volt.[244]) Es ist also +0,80 Volt das relative Potential — bezogen auf $H|H^{\cdot} = 0$ Volt — der H_2O_2-Elektrode, an der der Vorgang $H_2 + O_2 = H_2O_2$ stattfindet (sog. Reduktionspotential des H_2O_2). Könnte man diese Kette reversibel arbeiten lassen (indem man alle daneben möglichen Vorgänge hemmte), so würde mit der Spannung von 0,80 Volt in ihr aus Wasserstoff und Sauerstoff von Atmosphärendruck gelöstes Hydroperoxyd in der Einheitskonzentration entstehen. Andrerseits ist die EMK. der Knallgaskette 1,23 Volt. Darnach hat man:

$$\begin{array}{l} 2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 4 \times 1{,}23\,F\,\text{Voltcoul.} \\ 2\,H_2 + 2O_2 = 2\,H_2O_2 + 4 \times 0{,}80\,F\,\text{Voltcoul.} \\ \hline 2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2 + 4 \times 0{,}43\,F\,\text{Voltcoul.,} \end{array}$$

könnte man also eine Kette

$$Pt \left| \begin{array}{l} n\text{-}H_2SO_4 \\ O_2 \text{ von Atmosphärendruck} \end{array} \right| \begin{array}{l} n\text{-}H_2SO_4 \\ n\text{-}H_2O_2 \end{array} \; Pt$$

reversibel arbeiten lassen (indem alle daneben möglichen Vorgänge gehemmt

würden), so würde man eine EMK. von 0,43 Volt beobachten. Bei der Stromlieferung würde H_2O_2 verbraucht werden, Wasser würde entstehen und Sauerstoff würde sich an der Anode (nämlich an der Sauerstoffelektrode) entwickeln. Eine Elektrode, welche auf den Vorgang $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ reagiert, hätte darnach bei molarer Konzentrationen des Hydroperoxyds ein relatives Potential[244a]) — bezogen auf $H|H^{\cdot} = 0$ Volt — von:

$$1{,}23 + 0{,}43 = + 1{,}66 \text{ Volt}$$

(dies ist das sog. Oxydationspotential des H_2O_2).

Schaltet man zwei Hydroperoxyd-Elektroden gegeneinander, von denen die eine das Oxydations-, die andere das Reduktionspotential betätigt, wo also Hydroperoxyd kathodisch in Sauerstoff und Wasser, anodisch in Sauerstoff und Wasserstoff zerfällt, so erhält man eine Potentialdifferenz von:

$$1{,}66 - 0{,}80 = 0{,}86 \text{ Volt.}$$

An der Anode entwickelt sich Sauerstoff und geht pro 1 Mol entwickelten Sauerstoff 1 Mol Wasserstoff elektrolytisch in Lösung. Gleichzeitig verschwindet sowohl anodisch wie kathodisch je 1 Mol H_2O_2, so daß wir für den Durchgang von 2F den Umsatz haben: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ und die Energie gewinnen: $2 \times 0{,}86$ F Voltcoul., während wir in der oben gedachten Kette für denselben Umsatz in anderer Anordnung $4 \times 0{,}43$ F Voltcoul. gefunden haben.

Bevor wir nun mit diesen Daten an die Auswertung der Konstante K_{II} (S. 96) gehen, sei auf die Eigentümlichkeit aufmerksam gemacht, daß das Potential $+1{,}66$ Volt an Platinelektroden, die in (normal saure) H_2O_2-Lösung tauchen, nicht gemessen werden kann, und daß in Übereinstimmung damit auch der entsprechende chemische Vorgang, nämlich $2H_2O + O_2 = 2H_2O_2$, ausbleibt, wenn Wasser mit Spannungen von über 1,66 Volt elektrolysiert wird. Man müßte erwarten, daß der mit dieser Spannung abgeschiedene Sauerstoff Wasser zu Hydroperoxyd oxydiert, was jedoch nicht eintritt. Dies muß man so deuten, daß dieser Vorgang nach beiden Richtungen sehr träge verläuft. Hiermit in Übereinstimmung steht die von Nernst (Ztschr. phys. Chem. **46**, 724, 1904) beobachtete, recht geringe Zerfallgeschwindigkeit auch bei hohen Temperaturen. Anderseits muß man daraus, daß eine H_2O_2-Elektrode das Potential $+0{,}80$ Volt zeigt, schließen, daß der Vorgang $H_2O_2 = H_2 + O_2$ viel rascher verläuft als $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ und daher der erstere potentialbestimmend ist. Dieser vorwiegenden Entwicklung seines Reduktionspotentials entspricht auch das chemische Verhalten des Hydroperoxyds, an dem von jeher aufgefallen war, daß es nur in vereinzelten Fällen, vorzüglich nur in konzentrierter Lösung, sich als Oxydationsmittel von der beiläufigen Stärke des Ozons erweist, während es meist, namentlich in verdünnter Lösung, ein mäßiges Reduktionsmittel ist. Das relative Potential (bezogen auf die Wasserstoffelektrode) von $+0{,}8$ Volt in normal saurer Lösung und entsprechend $+0{,}1$ Volt in normal alkalischer Lösung, weist ihm in der Spannungsreihe der Oxydations- und Reduktionsmittel einen Platz in der Nähe von Ferricyankalium an.[245]) In alkalischer Lösung erreicht es in seiner Reduktionskraft fast den Wasserstoff in saurer Lösung. Damit erklärt sich, daß H_2O_2 aus Peroxyden wie PbO_2, MnO_2 durch Einwirkung von Säuren nicht erhalten werden kann, da diese Stoffe zu starke Oxydationsmittel sind. In einer Kette $PbO_2|H_2SO_4|H_2O_2|Pt$ würde bei Stromschluß (mit etwa 0,8 Volt) an der Platinelektrode (an der das Reduktionspotential des Hydroperoxyds herrscht) Sauerstoffentwicklung stattfinden, während der Wasserstoff

des Hydroperoxyds, als Ion nach der Kathode wandernd, Bleiperoxyd unter Bildung von Bleisulfat reduzieren würde. Dieselbe Reduktion erleiden die übrigen Oxydationsmittel von sehr hohem Oxydationspotential, wie Kaliumpermanganat, die Cerisalze, die Oxyde der Edelmetalle (Silberoxyd), Chlorkalk usf.

Dagegen wird die Entwicklung von H_2O_2 durch Einwirkung von Säuren auf die Peroxyde vom Typus des Bariumperoxyds möglich, da dieses neben Hydroperoxyd beständig erscheint, weil Bariumperoxyd aus Bariumoxyd durch Einwirkung von Luftsauerstoff gewonnen werden kann und somit ein noch mäßigeres Oxydationspotential besitzt, als der Luftsauerstoff. Stoffe, deren Potential negativer als +0,8 Volt ist, werden selbstverständlich von H_2O_2 oxydiert, z. B. As_2O_3, SO_2, NH_3 usf. In den entsprechenden Ketten findet kathodisch der Vorgang statt $H_2O_2 + H_2 = 2H_2O$.

Manchmal betätigt Hydroperoxyd auch sein Oxydationspotential; z. B. entwickelt es in konzentrierter Lösung aus Salzsäure Chlor.

Schließlich ist zu erwähnen, daß das theoretische Oxydationspotential von +1,66 Volt (in relativer Zählung) eine ungefähre experimentelle Bestätigung gefunden hat durch die Messung des Potentials der Sulfomonopersäure.*) Dies ist ein Derivat des Hydroperoxyds, welches man erhält, wenn man 30 proz. H_2O_2 und konzentrierte H_2SO_4 unter Eiskühlung vermischt. Wird diese Lösung vorsichtig (ohne Erwärmung) verdünnt und ihr Potential gemessen, so erhält man an platiniertem Platin +1,42 Volt bezogen auf $H/H^{\cdot} = 0$ Volt.[246]) Da bei der Bildung dieser Verbindung, welche ein Anhydrid der Schwefelsäure und des Hydroperoxyds ist (mit der Formel: $HO_2(HSO_3)$) jedenfalls nur eine geringe Arbeit ins Spiel kommt, so dürfte das so gemessene Potential mit Annäherung zugleich dasjenige des Oxydationspotentials des Hydroperoxyds darstellen, womit der oben berechnete Wert eine experimentelle Stütze erhält.

Mit Hilfe der EMK. für die Affinität der Reaktion $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ können wir nun die Konzentration des H_2O_2 im Gleichgewicht an der Sauerstoffelektrode, oder den Gleichgewichtsdruck des Sauerstoffs an der H_2O_2-Elektrode berechnen. Beides führt gleichermaßen zum Ziel, nämlich zur Auswertung der Konstante K_{II} (S. 96). Dieser Rechnung, die zu einer Schätzung der Hydroperoxydkonzentrationen im Gleichgewicht bei hohen Temperaturen führt, hat Nernst vor einiger Zeit den Wert 0,37 Volt für die EMK. der Reaktion $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ zugrunde gelegt, der aus den älteren Daten der EMK. der Knallgaskette folgte. Er unterscheidet sich von dem vorstehend berechneten um 0,06 Volt. Da aber das Reduktionspotential des Hydroperoxyds kaum sicher genug bekannt ist, um diesen Unterschied als außerhalb der möglichen Unsicherheit liegend bezeichnen zu können, so sei die Rechnung von Nernst unverändert wiedergegeben.

Da pro 2 Mol H_2O_2 4 F Coul. durch die Kette gehen, so folgt für die elektrische Arbeit $4EF = 4 \times 0,37 \times F$. Anderseits ist die Ausdehnungsarbeit für 2 Mole H_2O_2 von der Konzentration 1 auf die Konzentration x im Gleichgewicht an der Sauerstoffelektrode: $2RT\ln\frac{1}{x}$, somit

*) Über Sulfomonopersäure siehe Baeyer und Villiger, Ber. **33**, 124, 858, 1569, 2479, 2488, 3387, 1900.

$$0{,}37 = \frac{2RT}{4F} \ln \frac{1}{x} = 0{,}0288 \log \frac{1}{x}$$

und $x = 10^{-12,8}$ Mole pro Liter (bei 18° C).

Nun ist nach Nernst[247]) ein Destillat von verdünntem Hydroperoxyd etwa 20mal verdünnter als die Ausgangslösung, demnach wird der Partialdruck des Hydroperoxyds in der Gasphase, da der Dampfdruck des Wassers bei 18° C 0,02 Atm. beträgt und in der Normallösung des Hydroperoxyds auf 55 Mol Wasser 1 Mol H_2O_2 kommt:

$$\frac{10^{-12,8} \cdot 0{,}02}{55 \cdot 20} \text{ Atm.}$$

Damit wird die Konstante

$$\frac{C^2_{H_2O_2}}{C_{O_2} \times C^2_{H_2O}},$$

indem der Druck des Sauerstoffs 1 Atmosphäre beträgt und die Drucke durch Division mit $22{,}42 \frac{291}{273} = 23{,}9$ auf Mole pro Liter umgerechnet werden:

$$1/K_{II} = 10^{-30,7} \text{ bei } 18^0 \text{ C.}$$

Vereinigt man diesen Wert mit der Wärmetönung der Reaktion, so erhält man für die Temperaturfunktion von $1/K_{II}$ den Ausdruck

$$\log 1/K_{II} = 2{,}5 - 9696/T.$$

In der folgenden Tabelle sind die von Nernst für einige Temperaturen berechneten Werte von K aufgeführt, daneben die prozentischen Mengen von H_2O_2, die bei den betreffenden Temperaturen neben Wasserdampf und Sauerstoff, je bei einem Druck von 0,1 Atmosphären, koexistieren können:

$1/K_{II}$	T	% H_2O_2
10^{-1}	2784	0,66
10^{-2}	2154	0,24
10^{-4}	1493	0,028
10^{-6}	1140	0,0032
10^{-8}	923	0,00036

Hiermit in Übereinstimmung findet sich, daß M. Traube[248]) in der auf Wasser gerichteten Knallgasflamme mit Regelmäßigkeit 0,74 Proz. H_2O_2 nachweisen konnte. Die erste der Temperaturen der Tabelle dürfte nahe an die der Knallgasflamme heranreichen.

Mit Titansäure nachweisbare Mengen von H_2O_2 erhält man auch, wenn Funken eines Induktoriums unter Wasser überschlagen, ebenso, wenn Wasser in dünnem Strahle mit Luft gegen einen auf etwa 2100° erhitzten elektrolytischen Glühkörper gespritzt wird.[247]) — Es zeigt sich also in Übereinstimmung mit der Theorie, daß Hydroperoxyd als endothermer Stoff bei hoher Temperatur an Beständigkeit zunimmt.

Mit Hilfe der eben ausgewerteten Konstanten läßt sich nun auch leicht die Konstante K_I (S. 96) ausrechnen und damit die Dissoziation des Hydroperoxyds in Wasserstoff und Sauerstoff. Man erkennt unmittelbar, daß dieselbe größer ist als bei dem beständigen Wasser. Eben deswegen ist Hydroperoxyd gegenüber Wasser ein unbeständiger Stoff. Zugleich ersieht man aus der im Vergleich zum Wasser vermehrten Dissoziation, daß das Hydroperoxyd einen Doppelcharakter haben muß, indem sein Wasserstoff-

dissoziationsdruck beim Zerfall in die Elemente sein Verhalten als Reduktionsmittel bedingt und sein Sauerstoffdissoziationsdruck im Gleichgewicht mit Wasser sein Verhalten als Oxydationsmittel. Wie bemerkt, ist es eine Sache der Geschwindigkeit, mit der die eine oder andere Reaktionsbahn beschritten wird, welche darüber entscheidet, ob der Reduktions- oder Oxydationscharakter im Einzelfalle zum Ausdruck kommt.

Betrachtet man die beiden folgenden Reihen:

O_2	H_2O_2
H_2O_2	H_2O
H_2O	H_2

so bemerkt man, daß Hydroperoxyd eine mittlere Oxydationsstufe ist zwischen Sauerstoff und Wasser, und eine obere verglichen mit Wasser und Wasserstoff. Nun gilt nach Luther[249]), daß eine mittlere Oxydationsstufe freiwillig in die beiden äußeren zerfällt, wenn die untere zur mittleren schwerer zu oxydieren ist, als die untere zur oberen, und umgekehrt: die beiden äußeren Oxydationsstufen verbinden sich freiwillig zur mittleren, wenn die untere Stufe zur mittleren leichter als zur oberen oxydiert werden kann. Für beides liefern die angeführten beiden Reihen ein Beispiel: Wasser, als untere Oxydationsstufe, ist leichter zur oberen, Sauerstoff, zu oxydieren (nämlich mit 1,23 Volt) als zur mittleren (nämlich mit 1,66 Volt). Dementsprechend tritt freiwilliger Zerfall der mittleren Stufe, des H_2O_2, in die beiden äußeren H_2O und O_2 ein (mit 0,43 Volt). — Dagegen erfolgt die freiwillige Bildung des Wassers, als mittlerer Oxydationsstufe, aus den beiden äußeren, H_2 und H_2O_2, indem hier die Reihenfolge der relativen Oxydationspotentiale mit der Reihenfolge der Oxydationsstufen übereinstimmt. Es haben ja die Potentiale der drei Oxydationen folgende Werte: $H_2 \longrightarrow H_2O$: $\pm$ 0,0 Volt, $H_2 \longrightarrow H_2O_2$: + 0,83 Volt, $H_2O \longrightarrow H_2O_2$: + 1,66 Volt.

Literatur.

1) Bunsen, Pogg. Ann. **83**, 197, 1851.
2) Moissan, Compt. rend. **135**, 1085, 1902.
3) A. Gautier, Ann. chim. [7] **22**, 5, 1901.
4) Reichardt, Pogg. Ann. **103**, 347, 1858.
5) Pollacci, Atti R. Istit. Botan. Univ. Pavia. Juni 1901.
6) Hinrichs, Compt. rend. **131**, 442, 1900.
7) Morley, Am. Journ. of sc. [3] **41**, 220, 1891.
8) von der Pfordten, Lieb. Ann. **228**, 112, 1885.
9) Morley, Am. chem. Journ. **12**, 460, 1890.
10) V. Meyer und Recklinghausen, Ber. **29**, 2549, 2828, 1896.
11) Engler und Wild, Ber. **30**, 1669, 1900.
12) Baille und Féry, Ann. chim. phys. [6] **17**, 248, 1889; H. Wislicenus und L. Kaufmann, Ber. **28**, 1323, 1895; H. Fleck und L. Basset, Journ. Am. chem. soc. **17**, 789.
13) St.-Claire Deville, Lieb. Ann. **157**, 71, 1871.
14) G. Preuner, Ztschr. phys. Chem. **47**, 385, 1904.
15) Lang, Ztschr. phys. Chem. **2**, 181, 1888.
16) Boudouard, Bull. soc. chim. [3] **23**, 137, 1900.
17) Hahn, Ztschr. phys. Chem. **44**, 513, 1903.
18) Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. München 1905.
19) Berthelot, Compt. rend. **127**, 24, 1898.
20) R. Peters, Pharm. Centralhalle **39**, 695, 1898; Manchot und Herzog, Ber. **33**, 1742, 1900.
21) Muthmann, und Nagel, Ber. **31**, 2012, 1898.

22) Peters, Ztschr. phys. Chem. **26**, 193, 1898.
23) Morley, Ztschr. phys. Chem. **20**, 242, 1896.
24) V. Meyer, Ber, **13**, 2019, 1880; Nernst, Ztschr. Elchem. **9**, 626, 1903.
25) Regnault, Pogg. Ann. **57**, 118, 1842.
26) Wroblewsky, Monatsh. d. Chem. **9**, 1067, 1888; Amagat, Compt. rend. **75**, 479, 1872; **90**, 995, 1880; **95**, 281, 1882.
27) Travers, Phil. Mag. [6] **1**, 411, 1901.
28) Dewar, Chem. News **73**, 40, 1896.
29) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, 3. Aufl. Berlin 1905, S. 375.
30) Timofejeff, Ztschr. phys. Chem. **6**, 14, 1890; Winkler, Ber. **24**, 89, 1891.
31) Just, Ztschr. phys. Chem. **37**, 359, 1901.
32) Dewar, Proc. chem. soc. **1896/97**, Nr. 183, 186.
33) Kasper, Wied. Ann. **12**, 526, 1881.
34) Stefan, Sitz.-Ber. Akad. Wien **65**, II, 45, 1872.
35) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 1, 1862.
36) Langen, Mitteil. über Forschungsarb. auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. Berlin 1903, Heft 8, S. 1.
37) Mallard und Le Chatelier, Wied. Beibl. **14**, 364, 1890; Ztschr. phys. Chem. **1**, 456, 1887; Compt. rend. **104**, 1780, 1887.
38) Röntgen, Pogg. Ann. **148**, 580, 1873.
39) Croullebois, Ann. phys. chim. [4] **20**, 136, 1870.
40) Cailletet, Ann. phys. chim. [5] **15**, 132, 1878.
41) Olszewski, Compt. rend. **101**, 238, 1885.
42) Dewar, Proc. chem. soc. **1897/98**, Nr. 124, 125.
43) Travers, Ztschr. phys. Chem. **37**, 100, 1901.
44) Olszewski, Ann. phys. chim. [7] **29**, 289, 1903.
45) Olszewski, Drudes Ann. **17**, 986, 1905.
46) Dewar, Proc. chem. soc. **1897/98**, Nr. 195, 196; Chem. News **84**, 49, 293, 1901; Ann. phys. chim. [7] **23**, 417, 1901.
47) Travers und Jacquerod, Ztschr. phys. Chem. **46**, 447, 1904.
48) Ramsay, Phil. Mag. [5] **38**, 206, 1894; Deville und Troost, Compt. rend. **59**, 102, 1864; Graham, Bull. soc. chim. [2] **8**, 87, 1867; Cailletet, Compt. rend. **66**, 847, 1868.
49) Graham, Proc. Roy. Soc. **15**, 227; **16**, 422; **17**, 212, 500, 1869.
50) Winkelmann, Drudes Ann. **6**, 104, 1901.
51) Mond, Ramsay, Shields, Ztschr. anorg. Chem. **16**, 325, 1898; Ztschr. phys. Chem. **25**, 657, 1898.
52) Hoitsema, Ztschr. phys. Chem. **17**, 1, 1895.
53) Graham, Phil. Mag. [4] **32**, 401, 505, 1866; **47**, 324, 1874.
54) Neumann und Streintz, Pogg. Ann. **46**, 431, 1839.
55) Muthmann und Kraft, Lieb. Ann. **325**, 261, 1902.
56) Muthmann und Baur, Lieb. Ann. **325**, 281, 1902.
57) Moissan, Bull. soc. chim. [3] **27**, 1141, 1902.
58) Troost und Hautefeuille, Ann. chim. phys. [5] **2**, 275, 1874.
59) Moissan und Dewar, Bull. soc. chim. [3] **17**, 932, 1897.
60) Haber und van Oordt, Ztschr. anorg. Chem. **44**, 341, 1905.
61) Bone und Jerdan, Journ. chem. soc. **72**, 41, 1897.
61a) J. N. Pring u. R. S. Hutton, Journ. chem. Soc. **89**, 1591, 1906.
61b) M. Mayer und V. Altmayer, Ber. **40**, 2134, 1907.
62) Berthelot, Compt. rend. **54**, 646, 1862.
63) Gladstone und Tribe, Chem. News **37**, 68, 1878.
64) Kuhlmann, Lieb. Ann. **29**, 272, 1839.
65) Sabatier und Senderens, Compt. rend. **124**, 1358; **128**, 1173; **130**, 1761; **131**, 40; **132**, 1254; **133**, 321; **134**, 514; **135**, 225, 1897—1902.
66) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 2, 585.
67) Caspari, Ztschr. phys. Chem. **30**, 89, 1899.
68) Bodländer, Ztschr. Elchem. **8**, 833 1902.
69) Kohlrausch, Berl. Akad. Ber. **1901**, 1026.
70) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch bei Ausführung phys.-chem. Messgn., 2 Aufl., 1902, S. 415.

71) Noyes und Sammet, Ztschr. phys. Chem. **43**, 49, 1903.
72) Rothmund und Drucker, Ztschr. phys. Chem. **46**, 827, 1903.
72a) Drucker, Ztschr. Elchem. **13**, 81, 1907.
72b) Kohlrausch, ebenda, **13**, 172 (1907).
73) Lapworth und Hann, Journ. chem. soc. **81**, 1508, 1902.
74) Kerp, Arbeiten a. d. kais. Gesundheitsamt. **21**, 180, 1904; Kerp und Baur, ebenda, **26**, 249, 278, 1907.
74a) Palmaer, Ztschr. phys. Chem. **22**, 504, 1897.
74b) J. Sand, Ber. **39**, 2038, 1906.
74c) Bredig und Fraenkel, Ztschr. Elektrochem. **11**, 525, 1905; Ztschr. phys. Chem. **60**, 202, 1907.
75) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 1, 952.
76) Wilsmore, Ztschr. phys. Chem. **35**, 302, 1900.
77) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 1, 904.
78) Bose, Ztschr. phys. Chem. **34**, 702, 1900; Wilsmore, Ztschr. phys. Chem. **35**, 291, 1900; Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 2. Aufl., 1902, S. 379.
79) Nernst, Ber. **30**, 1557, 1897.
80) Ostwald, Ztschr. phys. Chem. **35**, 333, 1900.
80a) Wulf, Ztschr. phys. Chem. **48**, 87, 1904.
81) Walden, Ber. **34**, 4185, 1901.
82) Abegg und Bodländer, Ztschr. anorg. Chem. **20**, 475, 1898.
83) Cavendish, Phil. Trans. Roy. Soc. 1784.
84) Stas, Untersuch. über d. Ges. d. chem. Proport. Lpz. 1867.
85) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 2. Aufl., S. 421.
86) Juhlin, Bih. Sv. Akad. Handl. **17**, I, 1.
87) Regnault, Pogg. Ann. **67**, 390, 1846; **85**, 579, 1852; Magnus, Pogg. Ann. **61**, 222, 1844; Cailletet und Collardeau, Journ. de Phys. [2] **10**, 333, 1891.
88) Tyndall, Bull. soc. chim. [2] **19**, 114, 1873.
89) Nadejdine, Beibl. Wied. Ann. d. Phys. **9**, 721, 1885.
90) Battelli, Mem. di Torino [2] **41**, 1890.
91) Tammann, Drudes Ann. d. Phys. **2**, 1, 1900.
92) Roozeboom, Die heterogenen Gleichgew. Braunschweig 1901, Heft 1.
93) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 2, 363.
93a) A. Winkelmann, Wied. Ann. **9**, 208, 1880.
94) Holborn und Henning, Drudes Ann. **18**, 739, 1905; vgl. auch **23**, 809, 1907.
95) Brunner, Pogg. Ann. **64**, 113, 1845.
96) Duvernoy, Pogg. Ann. **217**, 454, 1863.
97) Bunsen, Pogg. Ann. **141**, 3, 1870.
98) J. H. Vincent, Proc. Roy. Soc. **69**, 422, 1902.
99) Regnault, Ann. chim. phys. [3] **8**, 5, 1843.
100) Smith, Phys. Rev. **17**, 231, 1903; vgl. Guttmann, Journ. of ph. Chem. **11**, 279, 1907.
101) Pulfrich, Wied. Ann. **34**, 336, 1888.
101a) Abegg, Ztschr. phys. Chem. **29**, 491, 1899.
102) Spring, Arch. sc. phys. nat. [4] **20**, 101, 1905.
103) v. Aufseß, Die Farbe der Seen. Dissert., München 1903.
103a) R. Abegg, Über die Farbe der Meere und Seen. Naturw. Rdsch. **13**, No. 14, 1898.
104) Thorpe und Rodger, Phil. Trans. **185A**, 397, 1894.
105) Dieterici, Drudes Ann. **16**, 592, 1905.
106) U. Behn, Drudes Ann. **16**, 653, 1905.
107) Abegg, Ztschr. phys. Chem. **20**, 221, 1896.
108) Ponsot, Bull. soc. chim. [3] **17**, 395, 1897.
109) Raoult, Ztschr. phys. Chem. **27**, 617, 1898.
110) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen. Berlin 1905, S. 765.
111) Kohlrausch und Heydweiller, Ztschr. phys. Chem. **14**, 317, 1894.
112) Kohlrausch, Berl. Akad. Ber. **1901**, S. 1026.
113) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **11**, 342, 1893.
114) Nernst, Ztschr. phys. Chem. **14**, 155, 1894.
115) Ostwald, Ztschr. phys. Chem. **11**, 52, 1893.
116) Löwenberg, Ztschr. phys. Chem. **25**, 283, 1896.

117) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **11**, 805, 1893.
118) Wijs, Ztschr. phys. Chem. **12**, 514, 1893.
119) Smith und Holmes, Ztschr. phys. Chem. **43**, 469, 1903.
120) Schenck, Lieb. Ann. **316**, 1, 1901.
121) Oddo, Gazz. chim. ital. **1901**, II, 158.
122) Roozeboom und Hollmann, Ztschr. phys. Chem. **43**, 129, 1903.
123) Walker, Ztschr. phys. Chem. **5**, 197, 1890.
124) Eykmann, Ztschr. phys. Chem. **4**, 510, 1889.
125) Ramsay, Ztschr. phys. Chem. **15**, 109, 1894.
126) Young, Phil. Mag. [5] **34**, 507, 1892.
127) D. Berthelot, Compt. rend. **128**, 606, 1899.
128) Young und Thomas, Journ. chem. soc. **1893**, 1191.
129) Nernst, Lehrb. theor. Chem., 3. Aufl., S. 264.
130) Drucker, Ztschr. Elchem. **11**, 845, 1905.
131) Vernon, Chem. News **64**, 54, 1891.
132) W. Herz, Molekulargröße der Körper im festen u. flüss. Zustand, Sammlung Ahrens, **4**, 410, 1899.
132a) Abegg und Sackur, Übergang des festen in den flüssigen Aggregatzustand. Winkelmanns Handbuch der Physik. 2. Auflage. Bd. III, S. 776. 1906.
133) Drude, Ztschr. phys. Chem. **23**, 267, 1897.
134) Brühl, Ber. **28**, 2866, 1895.
135) Jones und Mitarbeiter, Ztschr. phys. Chem. **57**, 244, 1906; Baur, Von den Hydraten in wäßr. Lösg., Sammlung Ahrens, Bd. **8**, 1903.
136) Van't Hoff, Études de dynamique chim. Amsterdam 1884, S. 54.
137) Dixon, Chem. News **46**, 151, 1882; Ber. **38**, 2419, 1905.
138) Baker, Chem. News **69**, 270, 1894; Hughes, Phil. Mag. [5] **35**, 531, 1893.
138a) Baker, Journ. chem. soc. **77**, 646, 1900.
139) Bredig und Lichty, Ztschr. Elchem. **12**, 459, 1906.
140) H. Goldschmidt, Intern. Kongr. f. angew. Chem. Rom 1906; Ztschr. Elchem. **12**, 432, 1906.
141) V. Meyer und Raum, Ber. **28**, 2804, 1895.
142) Baker, Proc. chem. soc. **18**, 40, 1902.
143) Mitscherlich, Ber. **26**, 399, 1893.
144) V. Meyer und Freyer, Ber. **25**, 622, 1892.
145) Mallard und Le Chatelier, Ann. d. Mines. [8] **4**, 274, 1883.
146) Bodenstein, Ztschr. phys. Chem. **29**, 690, 1899.
146a) Falk, Journ. Amer. chem. Soc. **28**, 1527, 1906.
147) Bunsen, Gasometr. Methoden, 2. Aufl., 1877, S. 338.
148) Bunsen, ebenda, S. 316.
149) Michelson, Ztschr. phys. Chem. **3**, 493, 1889.
150) Nernst, Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingenieure. Hauptversammlung 1905.
151) Dixon, Ber. **38**, 2419, 1905.
152) Berthelot und Vieille, Ann. chim. phys. [5] **28**, 298, 1883.
153) Dixon, Phil. Trans. **184**, 97, 1893; **200**, 315, 1903.
154) Mallard und Le Chatelier, Recherches expér. et théor. sur la combustion des mélanges gazeux explosives. Ann. d. Mines. 1883.
155) Bodenstein, Ztschr. phys. Chem. **29**, 665, 1899.
156) Bodenstein, Ztschr. phys. Chem. **46**, 771, Anm. 1904.
156a) A. W. Rowe, Ztschr. phys. Chem. **59**, 40, 1907.
157) Hélier, Ann. chim phys. [7] **10**, 521, 1897.
158) Döbereiner, Journ. pr. Ch. **1**, 114, 1834.
159) Schweigger, Schweiggers Ann. **63**, 375.
160) Dulong und Thénard, Ann. chim. phys. **23**, 440; **24**, 380, 1823.
161) W. Ch. Henry, Phil. Mag. **6**, 354; **9**, 324.
162) Grotthuß, Gilberts Ann. **33**, 213, 1809; **58**, 345, 1818; **69**, 241, 1821.
163) Berthelot, Compt. rend. **125**, 271, 1897.
164) Ernst, Ztschr. phys. Chem. **37**, 448, 1901.
165) Bodenstein, Ztschr. phys. Chem. **46**, 725, 1903.
166) Bredig, Ztschr. phys. Chem. **31**, 258, 1899; **37**, 1, 323, 1901.

167) Deville, Compt. rend. **45**, 857, 1857.
168) A. W. v. Hofmann, Ber. **23**, 3314, 1890.
169) Mallard und Le Chatelier, Compt. rend. **93**, 1014, 1076, 1881.
170) Bunsen, Gasometr. Methoden, 2. Aufl., 1877, S. 321—327.
171) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 1, 99.
172) Nernst und v. Wartenberg, Ztschr. phys. Chem. **56**, 513, 534, 1906.
173) Berthelot und Matignon, Ann. chim. phys. [6] **30**, 553, 1893.
174) Julius Thomsen, Thermochem. Untersuch. **2**, 52, 1882.
175) Than, Wied. Ann. **14**, 422, 1881.
176) Schuller und Wartha, Wied. Ann. **2**, 381, 1877.
177) Haber und L. Bruner, Ztschr. Elchem. **12**, 78, 1906.
178) Nernst und v. Wartenberg, Ztschr. phys. Chem. **56**, 543, 1906.
179) Smale, Ztschr. phys. Chem. **14**, 577, 1894.
180) Bose, Ztschr. phys. Chem. **38**, 1, 1901.
181) Wilsmore, Ztschr. phys. Chem. **35**, 291, 1901.
182) Crotogino, Ztschr. anorg. Chem. **24**, 258, 1900.
183) Czepinski, Ztschr. anorg. Chem. **30**, 1, 1902.
184) L. Wöhler, Ztschr. anorg. Chem. **40**, 423, 1904.
185) Abegg und Spencer, Ztschr. anorg. Chem. **44**, 379, 1905.
186) G. N. Lewis, Ztschr. phys. Chem. **55**, 463, 1906.
187) Coehn und Osaka, Ztschr. anorg. Chem. **34**, 86, 1903.
188) Haber u. L. Bruner, Ztschr. Elchem. **10**, 697, 1904.
189) Haber und Fleischmann, Ztschr. anorg. Chem. **51**, 245, 1906.
190) Preuner, Ztschr. phys. Chem. **42**, 50, 1903.
191) Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen. München 1905.
192) Nernst, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen **1906**, Heft 1, S. 24.
193) Haber, Ztschr. anorg. Chem. **51**, 250, 1906.
194) Erich Müller, Ztschr. anorg. Chem. **38**, 609, 1901.
195) J. Tafel, Ztschr. phys. Chem. **50**, 641, 1905.
196) F. Foerster, Elektrochem. wäßr. Lösungen. Lpz. 1905, S. 183.
197) Foerster und E. Müller, Ztschr. Elchem. **8**, 527, 1902; Foerster und Piquet, Ztschr. Elchem. **10**, 714, 1904.
198) Le Blanc, Ztschr. phys. Chem. **8**, 299, 1891.
199) Haber und Grinberg, Ztschr. anorg. Chem. **16**, 198, 329; **18**, 37, 1898; Ruer, Ztschr. phys. Chem. **44**, 81, 1903.
200) Helmholtz, Berl. Akad. Ber. **1883**, 647; Cottrell, Ztschr. phys. Chem. **42**, 385, 1903; Westhaver, Ztschr. phys. Chem. **51**, 65, 1905; Nernst und Merriam, Ztschr. phys. Chem. **53**, 235, 1905; Sackur, Ztschr. phys. Chem. **54**, 641, 1906; Ztschr. Elchem. **12**, 637, 1906.
201) Weigert, Ztschr. Elchem. **12**, 377, 1906.
202) Le Blanc, Ztschr. phys. Chem. **8**, 299, 1891; Glaser, Ztschr. Elchem. **4**, 355, 1897; Bose, Ztschr. Elchem. **5**, 153, 1898; Nernst, Ber. **30**, 1547, 1897.
202a) A. Eucken, Ztschr. phys. Chem. **59**, 72, 1907.
203) M. Traube, Ber. **15**, 2434, 1882.
204) F. Richarz und Lonnes, Ztschr. phys. Chem. **20**, 145, 1896.
205) Tanatar, Ber. **36**, 199, 1903.
206) Gräfenberg, Ztschr. anorg. Chem. **36**, 360, 1903.
207) Schöne, Ber. **13**, 1503, 1880; **26**, 3011, 1893; **27**, 1233, 1894.
208) Baker, Proc. chem. soc. **18**, 40, 1902.
209) W. Nagel, Pharm. Ztg. **43**, 556, 1898.
210) Wolffenstein, Ber. **27**, 3307, 1894.
211) Staedel, Ztschr. angew. Chem. **1902**, 642.
212) Brühl, Ber. **28**, 2847, 1895.
213) De Forcrand, Compt. rend. **130**, 1620, 1900.
213a) Calvert, Ann. d. Phys. (4) **1**, 483, 1900.
214) Bredig und Calvert, Ztschr. Elchem. **7**, 622, 1901.
215) Bredig, Ztschr. Elchem. **12**, 587, 1906; Luther und Schilow, Ztschr. phys. Chem. **46**, 812, 1906.
216) Nagel und Muthmann, Ber. **31**, 1836, 1898.

217) v. Baeyer und Villiger, Ber. **33**, 1575, 1900.
218) Noyes und Scott, Ztschr. phys. Chem. **18**, 118, 1895.
219) Brode, Ztschr. phys. Chem. **37**, 257, 1901.
220) Manchot, Ber. **34**, 2479, 1901.
221) Engel, Bull. soc. chim. [3] **6**, 6, 1891.
222) Ostwald, Ztschr. phys. Chem. **22**, 306, 1897.
223) M. Traube, Ber. **26**, 1471, 1893.
224) Manchot, Lieb. Ann. **314**, 177, 1901; **316**, 318, 1901.
225) Engler und Weißberg, Die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904; Bodländer, Über langsame Verbrennung, Sammlung Ahrens, Bd. **3**, 1899; Baur, Allgem. Bericht über Sauerstoffaktivierung, Ztschr. angew. Chem. **1902**, 53; Luther und Schilow, Zur Systematik gekoppelter Reaktionen, Ztschr. phys. Chem. **46**, 777, 1904; Haber, Über die Autoxydation, Ztschr. Elchem. **7**, 441, 1901.
226) Jorissen, Ztschr. phys. Chem. **22**, 46, 1897; Haber, Ztschr. phys. Chem. **35**, 90, 1900; v. Baeyer, Ber. **33**, 1582, 1900.
227) Engler, Ber. **31**, 3046, 1898; **33**, 1090, 1900; **34**, 2933, 1901.
228) Manchot, Ber. **39**, 3512, 1906.
229) Kistiakowsky, Ztschr. phys. Chem. **35**, 431, 1900.
230) Bredig und Müller v. Berneck, Ztschr. phys. Chem. **31**, 258, 1899; Bredig und Ikeda, Ztschr. phys. Chem. **37**, 1, 1901.
231) Bredig und Teletow, Ztschr. phys. Chem. **12**, 581, 1906.
232) Leo Liebermann, Arch. f. d. ges. Physiol. **104**, 119, 1904.
233) Bredig und Reinders, Ztschr. phys. Chem. **37**, 323, 1901.
234) Bredig und Fortner, Ber. **37**, 798, 1904.
235) Bredig und Weinmayr, Ztschr. phys. Chem. **42**, 601, 1903; Bredig und Wilke, Verh. d. naturhist. Ver. Heidelberg, N. F. **8**, 165, 1905.
236) Bredig und Antropoff, Ztschr. Elchem. **12**, 585, 1906.
237) Senter, Ztschr. phys. Chem. **44**, 257, 1903; **51**, 673; **52**, 737; **53**, 604, 1905.
238) Issajew, Ztschr. physiol. Chem. **42**, 102, 1904 (Hefekatalase); Raudnitz, Ztschr. Biol. **42**, 91, 1901; H. Euler, Archiv for Kemi **1**, 329, 1904 (Pilzkatalase); V. Storch, Ztschr. Nahr. Gen. Mittel **2**, 239, 1899; Faitelowitz, Dissert., Heidelberg 1904 (Milchkatalase).
239) Bredig und Walton, Ztschr. Elchem. **9**, 114, 1903; Ztschr. phys. Chem. **47**, 185, 1904.
240) Brode, Ztschr. phys. Chem. **49**, 207, 1904.
241) Berthelot, Compt. rend. **90**, 331, 1880.
242) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. [3] **36**, 22, 1852.
243) Jul. Thomsen, Thermochem. Untersuch. **1**, 57, 1882.
244) Haber und Grinberg, Ztschr. anorg. Chem. **18**, 37, 1898; Haber, Ztschr. Elchem. **7**, 444, 1901.
244a) Haber, Ztsch. anorg. Chem. **51**, 356, 1906.
245) Ihle, Ztschr. phys. Chem. **22**, 120, 1897.
246) Haber, Ztschr. Elchem. **7**, 1052, 1901.
247) Nernst, Ztschr. phys. Chem. **46**, 721, 1903.
248) M. Traube, Ber. **18**, 1894, 1885.
249) Luther, Ztschr. phys. Chem. **36**, 385, 1901.

Abgeschlossen im September 1907.

Baur.

Lithium, Li.

Atomgewicht des Lithiums, Li = 7,00.

a) Wahl des Atomgewichts.

Als Arfvedson das Lithion 1817 entdeckt hatte, erkannte Berzelius, daß es ein neues Alkali ist, von derselben Zusammensetzung, wie das Kali oder Natron. Es ist nach ihm ein Oxyd von der Zusammensetzung LiO_2. In der Atomgewichtstabelle von Berzelius aus dem Jahre 1818 kommt das Lithium zum erstenmal vor und zwar mit einem Atomgewicht, welches der Zusammensetzung des Oxyds LiO_2 entspricht und viermal so groß ist, als wir es heute annehmen. Da es aber von Arfvedson zu hoch bestimmt wurde (siehe 1. unten), so finden wir in der Tabelle eine, auf O = 16 reduziert, $10{,}25 \times 4 = 41$ betragende Zahl. Als sich jedoch Berzelius, der bisher keine Sesquioxyde anzunehmen geneigt war, 1826 gezwungen sah, die bisherigen Formeln der Oxyde RO_2 und RO_3 durch RO und R_2O_3 auszudrücken, nahm er auch für das Lithiumoxyd die Zusammensetzung RO und für das Lithium ein Atomgewicht von der Größenordnung $Li = 14 = 7 \times 2$ (O = 16) an, welches er bis zu seinem Tode, allerdings auf O = 100 ausgedrückt, beibehielt.

Es ist bekannt, daß gegen die fünfziger Jahre von Gerhardt der Vorschlag gemacht wurde, die Atomgewichte der Elemente Ag, K, Na, Ca, Pb von Berzelius zu halbieren, was zu den richtigen Formeln ihrer Oxyde Ag_2O, K_2O, Na_2O, aber auch zu den unrichtigen Formeln Ca_2O, Pb_2O führte, und so wurde auch das Lithion Li_2O und das Atomgewicht des Lithiums Li = 7. Regnault hat durch Bestimmung der spezifischen Wärme des Chlorlithiums diejenige des Lithiums indirekt ermittelt und schloß aus derselben, daß dem Lithium das Atomgewicht Li = 7 (6,4), dem Chlorid die Formel Li_2Cl_2 und dem Oxyd die Formel Li_2O zukommt, was er 1862 durch direkte Bestimmung der spezifischen Wärme des Metalls bestätigt fand. Cannizzaro 1858 drückte die Zusammensetzung des Lithiumchlorids durch LiCl aus, im Gegensatz zu der des Chlorcalciums: $CaCl_2$. Seit dieser Zeit (1860) wird allgemein das Atomgewicht des Lithiums zu Li = 7 und sein Oxyd zu Li_2O angenommen, aber in der Äquivalentnotation (im Gmelinschen Sinne) war das „Äquivalent" des Lithiums zwar ebenfalls Li = 7, das seines Oxyds aber war LiO (O = 8), seines Chlorids LiCl usw.

Da das Lithium nur in der einzigen Verbindungsform LiX auftritt — einwertig ist —, so ist sein H-Äquivalent gleich seinem Atomgewicht.

Das Atomgewicht des Lithiums befindet sich im Einklange:

1. Mit der Ausdehnung des Avogadroschen Gesetzes auf Lösungen

durch van't Hoff. In den wäßrigen Lösungen seiner Salze tritt es als einwertiges Kation auf.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn die Atomwärme des Lithiummetalls wurde von Regnault zu 6,6 gefunden.

3. Mit der Regel vom Isomorphismus. Einfachere Verbindungen, wie LiCl und NaCl oder Li_2SO_4 und Na_2SO_4 sind, da ihr spezifisches Volum voneinander sehr verschieden ist, nicht isomorph, aber in komplizierteren Verbindungen beginnt die isomorphe Vertretung. Es zeigt sich aber oft ein Unterschied zwischen dem Li und besonders dem K, Rb, Cs (Groth).

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Lithiums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichtes 7 eines in der I. Gruppe, 2. Reihe (I—2) stehenden Elements. Dabei ist aber nicht zu übersehen, daß das Lithium als ein „typisches" Element sich in mancher Beziehung von seinen stärker basischen höheren Atomanalogen der ersten Gruppe unterscheidet und zu den Elementen der alkalischen Erden der zweiten Gruppe hinneigt.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Arfvedson[1]), 1817, erhielt aus 420,4 Teilen LiCl 1322,4 Teile AgCl. Daraus folgt Li = **10,1**.

2. Vauquelin[2]), 1818, erhielt aus 430 Teilen Li_2SO_4 875 Teile $BaSO_4$. Daraus folgt Li = **9,3**.

3. Gmelin[3]), 1819, gibt an, daß er durch Analyse des Li_2CO_3 das Atomgewicht Li = **9,6** und durch Analyse des Li_2SO_4 das Atomgewicht Li = **10,7** erhielt. Er selbst gibt der Zahl Li = **7,65** (Li = 191,21, O = 100) den Vorzug.

4. Kralowanszky[4]), 1827, analysierte das Lithiumsulfat durch Fällen mit Chlorbarium und fand als Mittel von zwei Versuchen Li = **10,1**.

5. Hermann[5]), 1829. a) Lithiumcarbonat wurde durch Salzsäure zersetzt und die über Quecksilber aufgefangene Kohlensäure wurde gemessen. Als Mittel mehrerer Versuche fand Hermann $Li_2O : CO_2 = 39{,}02 : 60{,}98$ resp. 39,00 : 61,00. Daraus folgt das Atomgewicht Li = **6,1**.

b) Getrocknetes Lithiumsulfat wurde in wäßriger Lösung mit Chlorbarium gefällt und das Verhältnis $Li_2O : SO_3 = 26{,}00 : 74{,}00$ gefunden. Daraus folgt das Atomgewicht Li = **6,1**.

6. Berzelius[6]), 1829, sagt: „Auf dringendes Begehren von Hermann in Moskau[5]) habe ich die Analyse des Lithions wiederholt und dabei den Sauerstoffgehalt desselben zu 55,15 Proz. gefunden. Es geht daraus hervor, daß Arfvedson 11 Proz. Sauerstoff zu wenig bekommen hat und daß das Atomgewicht des Lithiums 81,32 beträgt" (für Li_2 bei O = 100; Li = 6,51 bei O = 16), „also das kleinste von allen ist." Daselbst gibt Berzelius an, daß er aus 1,874 g Li_2SO_4 3,9985 g $BaSO_4$ erhalten hat. Daraus folgt das Atomgewicht Li = **6,69**.

7. Hagen[7]), 1839. Lithiumsulfat $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ wog 1,002 g und gab nach dem Trocknen 0,852 g Li_2SO_4. Aus diesem wurde, durch Fällung mit Chlorbarium, 1,8195 g $BaSO_4$ erhalten. Daraus folgt das Atomgewicht Li = **6,6**. Hagen fand, daß das Bariumsulfat lithiumhaltig war.

8) Mallet[8]), 1856. Das Lithiummaterial wurde durch wiederholte Behandlung des Chlorids mit Alkohol und Äther von den Alkalien befreit, und

das Chlorid wurde schließlich mit Chlorammonium gemischt, um die Bildung eines basischen Chlorids zu verhindern, und geschmolzen.

a) Die Lösung des Chlorlithiums wurde mit Silbernitrat gefällt und das Chlorsilber gewogen. In zwei Versuchen wurden aus 7,1885 g LiCl 24,3086 g AgCl und aus 8,5947 g LiCl 29,0621 g AgCl erhalten, im Mittel ist das Verhältnis LiCl : AgCl = 29,590 : 100. Daraus folgt, mit Ag = 107,93, das Atomgewicht Li = **6,96**.

b) Die Lösung von 3,9942 g LiCl wurde, nach Pelouze, mit einer Silberlösung von bekanntem Silbergehalt titriert und 10,1702 g Ag verbraucht. Aus dem Verhältnis LiCl : Ag ergibt sich, mit Ag = 107,93, das Atomgewicht Li = **6,92**. Die Pelouzesche Methode liefert, in ihrer alten Form, bekanntlich etwas zu niedrige Resultate für die Atomgewichtszahlen. (Siehe bei den Atomgewichten von Mg, Ca, Sr, Ba.)

9. Troost[9]), 1857. In dieser vorläufigen Mitteilung gibt Troost an, daß er in noch nicht definitiven Versuchen, durch Analyse des bei 200° getrockneten, aus einer kohlensauren Lösung gefällten Lithiumcarbonats, das Atomgewicht Li = **6,5** erhielt.

10. Mallet[10]), 1859. Da Troost (siehe 9.) gegen die von Mallet (siehe 8.) angewandten Methoden Einwendungen erhob, bestimmte Mallet diesmal das Atomgewicht des Lithiums in der Weise, daß er eine wäßrige Lösung von Lithiumsulfat, welch letzteres aus dem Carbonat bereitet und unterhab der Rotglut getrocknet wurde, mit einer normalen Lösung von Chlorbarium titrierte, d. h. so lange versetzte, solange noch ein Niederschlag von Bariumsulfat sich bildete. Die Bariumchloridlösung wurde auf eine Lösung von Natriumsulfat und von Magnesiumsulfat von bekanntem Gehalt eingestellt. Dadurch trachtete Mallet die bekannten Ungenauigkeiten der Bariumsulfatmethode zu eliminieren.

Durch Vergleich mit dem Natriumsulfat (Na = 23) wurde das Atomgewicht des Lithiums zu Li = 6,92 und 6,95 gefunden, durch Vergleich mit Magnesiumsulfat (Mg = 24) zu Li = 7,07 und 7,09. Da eine Neuberechnung dieser Zahlen unmöglich und auch unnötig erscheint, so nehmen wir als Resultat der Arbeit von Mallet das Mittel der angeführten vier Zahlen an, welches beträgt: Li = **7,008** = **7,01**.

11. Diehl[11]), 1862. Zu dieser Arbeit, welche im Bunsenschen Laboratorium ausgeführt wurde, diente das Lithionmaterial, welches bei einzelnen Darstellungen von Cäsium- und Rubidiumpräparaten aus verschiedenen Mineralwässern von Bunsen als Nebenprodukt erhalten war. Um das Salz von den anwesenden Spuren von Natron, von Kalk und Magnesia zu befreien, wurden die letzteren zuerst durch Ammoniumoxalat und durch Baryt entfernt. Das von Barium befreite Chlorid wurde nach dem Glühen mit absolutem Alkohol extrahiert, doch ging immer Natrium mit in Lösung. Um das Natrium zu entfernen, wurde die wäßrige Lösung des Chlorids mit Ammoniumcarbonat gefällt, das kohlensaure Lithion wurde ausgepreßt, in Salzsäure gelöst, aber es wurde erst nach dreißigmaliger Fällung spektralanalytisch frei von Natrium gefunden. Um die letzte Spur von Chlor zu entfernen, mußte das Carbonat durch Schwefelsäure in der Glühhitze zersetzt und das Sulfat durch Barytwasser gefällt werden. Dasselbe wurde in das reine Carbonat umgewandelt. Zur Bestimmung des Atomgewichts dienten zwei Methoden:

a) Das durch Umkristallisieren gereinigte Sulfat $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ wurde bei

130° völlig entwässert und seine Lösung durch Chlorbarium gefällt. Das Bariumsulfat wog 8,4368 g und war stark lithiumhaltig und ergab Li = 6,6. Nach dem Auskochen mit Salzsäure wog der Barytniederschlag 8,3781 g und daraus ergab sich, nach Diehl, Li = 6,953, welche Zahl er für zu niedrig hält, da der Baryt noch einen spektralanalytisch nachweisbaren Lithiumgehalt enthielt. Mit den neuen Atomgewichten (S = 32,06 und Ba = 137,43) umgerechnet, erhält man dagegen das Atomgewicht Li = **7,04**, also eine zu hohe Zahl, da offenbar etwas $BaSO_4$ in die salzsaure Lösung ging.

b) Reines, bei 130° getrocknetes Lithiumcarbonat wurde im Bunsenschen Kohlensäureapparat durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und der Kohlensäuregehalt aus dem Gewichtsverlust des Apparates ermittelt. In den vier ausgeführten Versuchen wurde 3,3511 bis 4,5229 g Li_2CO_3 verwendet und der Verlust (= CO_2) betrug 1,9907—2,6876 g. 100 Teile Li_2CO_3 enthalten demnach 59,417 (59,401—59,422) Teile CO_2. Aus dem Verhältnis $Li_2O:CO_2$ = 40,583 : 59,417 folgt das Atomgewicht Li = **7,027** = **7,03**. Da der ziemlich voluminöse Apparat nur gegen Metallgewichte gewogen und keine Vakuumkorrektionen angewandt wurden, so kann schon die zweite Dezimalstelle nicht als besonders genau bestimmt angesehen werden.

12. Troost[12]), 1862, bestimmte das Atomgewicht des Lithiums nach drei Methoden. Über die Reinigung des Materials siehe bei Stas in 13.

a) Das bei 100° getrocknete Lithiumcarbonat wurde mit ausgeglühtem reinen Quarzpulver gemischt und die Menge der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust ermittelt. In zwei Versuchen verloren 0,970 und 1,872 g Li_2CO_3 0,577 und 1,059 g CO_2. Das Verhältnis ist im Mittel $Li_2CO_3:CO_2$ = 100 : 59,456 (59,485 und 59,427 Proz.). Daraus berechnet man mit C = 12,001 das Atomgewicht Li = **7,002**.

b) Lithiumchlorid wurde im Chlorwasserstoffstrome entwässert und das letztere Gas durch trockene Luft verdrängt. In der wäßrigen Lösung des Chlorlithiums wurde der Chlorgehalt als Chlorsilber bestimmt. In zwei Versuchen wurde das Verhältnis im Mittel: LiCl : AgCl = 29,5925 : 100 gefunden (29,615 und 29,570). Daraus berechnet man das Atomgewicht α) mit Ag = 107,93 und Cl = 35,473 : αLi = **6,964** und β) mit Ag = 107,883 und Cl = 35,458 : βLi = **6,960**.

c) Lithiumcarbonat wurde in das Lithiumsulfat umgewandelt. Ein Versuch: 1,217 g Li_2CO_3 ergaben 1,808 g Li_2SO_4. Aus dem Verhältnis 0,591 : 1,217 = (SO_4 — CO_3 = 36,059) : Li_2CO_3 (= x) berechnet man das Atomgewicht: Li : **7,126**.

13. Stas[13]), 1865. In seiner zweiten großen Arbeit über die Atomgewichte beschreibt Stas zunächst die Reinigungsmethoden seines Lithiummaterials. Die erste Reinigungsmethode war im wesentlichen eine Wiederholung der von Bunsen und Diehl (siehe 11.) angewandten Methode, während die zweite sich an die von Troost angewandte Reinigungsmethode anlehnte, welche darin bestand, daß das in kaltem Wasser suspendierte Lithiumcarbonat durch Einleiten von reiner Kohlensäure in der Kälte aufgelöst und vom Unlöslichen befreit, durch Kochen der Lösung aber wieder das Carbonat abgeschieden wurde. Historisch interessant ist die Tatsache, daß das Lithiumcarbonat in einer Filtrierröhre gesammelt und durch Absaugen mit einer (Hand-)Pumpe von der Mutterlauge befreit wurde — ein Vorgänger der Bunsenschen Filtrationsmethode unter vermindertem Druck! Das Lithiumcarbonat wurde durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome bei 160—175°

in das Chlorid umgewandelt und geschmolzen, zuletzt im Stickstoffstrome. Was die Wägung des Chlorlithiums im Vakuum, sowie zahlreiche andere wertvolle Einzelheiten anbelangt, so muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Zur Bestimmung des Atomgewichts des Lithiums kann man von den von Stas ermittelten zwei Verhältnissen ausgehen.

a) Ermittelung des Verhältnisses zwischen dem Chlorlithium und dem Silber. Die Methode, welcher sich Stas bei der Ermittelung des Verhältnisses zwischen dem Silber und den Chloriden der Alkalimetalle (LiCl, NaCl, KCl, NH_4Cl) bediente, wurde beim Atomgewicht des Stickstoffs (Bd. III, 3, S. 10 unter 8.) und zwar bei der Ermittelung des Verhältnisses NH_4Cl : Ag eingehend besprochen und es wurde daselbst (Seite 11) auf die von Stas begangenen Fehler hingewiesen. Das Lithiumchlorid wurde im Vakuum gewogen. Das Silber wurde auf Grund der Gleichung LiCl (7,00 + 35,50) : Ag (108,00) ausgewogen und sein Gewicht auf das Vakuum reduziert. Der kleine, nach der Doppelzersetzung bleibende Überschuß von Silber wurde durch Titrieren mit einer zentinormalen Lösung von Chlorammonium ermittelt, es wurde also das „Chlorende" der Reaktion bestimmt, wie wir dies in diesem Werke zu nennen pflegen. In den drei ausgeführten Versuchen wurde 6,0210, 7,88452 und 10,96584 g LiCl verwendet und 17,5899, 20,0385 und 27,8733 g Silber verbraucht. Im Mittel beträgt das Verhältnis: Ag : LiCl = 100 : 39,358 (Min. = 39,356; Max. = 39,361). Daraus berechnet man das Atomgewicht: α) mit Ag = 107,93 und Cl = 35,473 : αLi = **7,006** und β) mit Ag = 107,883 und Cl = 35,458 : βLi = **7,003**. Stas selbst leitet aus dem obigen Verhältnis mit Ag = 107,93 und Cl = 35,457 für das Atomgewicht den klassischen Wert Li = **7,022** ab.

Kritische Bemerkung: Das Atomgewicht des Lithiums kann zu niedrig sein: infolge der Okklusion des Silbernitrats durch das gefällte Chlorsilber und weil das Silber von Stas höchstens 99,99 Prozent reines Metall enthielt (Richards und Wells.[14]) Es kann aber zu hoch sein infolge der Okklusion von Chlorlithium durch das Chlorsilber und weil zur Erreichung des „Chlorendes" der Reaktion weniger Silber verbraucht wurde, als zur wahren Grenze der Reaktion $Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl$ nötig ist.

b) Das zweite Verhältnis, aus welchem das Atomgewicht des Lithiums abgeleitet werden kann, ist die Umwandlung des Lithiumchlorids in das Lithiumnitrat; aber der Zweck dieser Umwandlung war, noch weniger als bei den anderen Arbeiten von Stas, eine Bestimmung des Atomgewichts, sondern lediglich die Prüfung der Proutschen Hypothese. Die Methode, deren sich dabei Stas bediente, wurde schon beim Atomgewicht des Stickstoffs im Bd. III, 3 unter 4. (Penny) und 9. b, c (Stas) beschrieben.

In den drei, mit großer Sorgfalt ausgeführten Versuchen wurde das LiCl im Vakuum gewogen und das Gewicht des erhaltenen $LiNO_3$ auf das Vakuum reduziert. Aus 23,0260, 30,8542 und 34,1700 g LiCl wurde 34,43756, 50,16835 und 55,5605 g $LiNO_3$ erhalten. Das Verhältnis beträgt im Mittel: LiCl : $LiNO_3$ = 100 : 162,595 (Min. = 162,588; Max. = 162,600). Daraus berechnet man das Atomgewicht: α) mit N = 14,010 und Cl = 35,473 (entsprechend Ag = 107,93) zu αLi = **6,922** und β) mit N = 14,010 und Cl = 35,458 (entsprechend Ag = 107,883) zu βLi = **6,961**.

Kritische Bemerkung. Da sowohl das angewandte Chlorlithium als auch das erhaltene Lithiumnitrat neutral oder sogar „très sensiblement alcalin“ waren, so liegt bei dieser Bestimmungsmethode kein deutlicher Versuchsfehler vor. Auch verlor der benutzte Glasballon in den drei Schmelzversuchen nur 0,0015 g. Man sieht ferner, daß die dem alten, unrichtigen, von der Atomgewichtskommission empfohlenen Atomgewicht des Silbers Ag = 107,93 entsprechenden α-Atomgewichte natürlicherweise stets höher sind, als die unserem neuen Silberwerte Ag = 107,883 entsprechenden β-Atomgewichte, mit einziger Ausnahme von Stas 13. b, wo αLi = 6,922 aber βLi = 6,961. Dies zeigt wiederum ganz deutlich, wie unrichtig die Atomgewichtskommission vorgeht, wenn sie in derselben Atomgewichtstafel neben Ag = 107,93 den mit demselben inkommensurabeln Wert N = 14,01 anführt, der aber nur bei Ag = 107,883 als richtig angesehen werden darf.

14. Dittmar[15]), 1889. Das reine Lithiumcarbonat wurde, um zu verhindern, daß es basisch wird, im Kohlensäurestrome entwässert. Die durch verdünnte Schwefelsäure aus demselben ausgetriebene Kohlensäure wurde in einem Absorptionsapparate aufgefangen, der gegen einen gleichen, als Tara dienenden Apparat gewogen wurde. In den elf ausgeführten Versuchen, von denen zwei verworfen wurden, wurde der Prozentgehalt an CO_2 zu 59,517 bis 59,794 gefunden. Im Mittel beträgt das Verhältnis: $Li_2CO_3 : CO_2 = 100 : 59{,}638$. Daraus berechnet man das Atomgewicht: Li = **6,890**.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Li (O = 16) α) Ag = 107,93	β) Ag = 107,883
Arfvedson . .	1817	LiCl : AgCl	10,1	
Vauquelin . .	1818	$Li_2SO_4 : BaSO_4$	9,3	
Gmelin. . . .	1819	Analyse des Li_2CO_3	9,6	
		„ „ Li_2SO_4	10,7	
		Gmelin nimmt an	7,65	
Kralowanszky .	1827	$Li_2SO_4 : BaSO_4$	10,1	
Hermann . . .	1829	$Li_2CO_3 : CO_2$	6,1	
		$Li_2SO_4 : BaSO_4$	6,1	
Berzelius . . .	1829	$Li_2SO_4 : BaSO_4$	6,69	
Hagen	1839	$Li_2SO_4 : BaSO_4$	6,6	
Mallet	1856	LiCl : AgCl	6,96*	
		LiCl : Ag	6,92*	
Troost	1857	Li_2CO_3 vorläufiger Wert	6,5	
Mallet	1859	$Li_2SO_4 : BaCl_2$	7,01	
Diehl	1862	$Li_2SO_4 : BaSO_4$	7,04*	
		$Li_2CO_3 : CO_2$	7,03*	7,03*
Troost	1862	$Li_2CO_3 : CO_2$	7,00*	7,00*
		LiCl : AgCl	6,96*	6,96*
		$Li_2CO_3 : Li_2SO_4$	7,13	7,13
Stas	1865	LiCl : Ag	7,006*	7,003*
		Stas selbst berechnet	7,022	
		$LiCl : LiNO_3$	6,92	6,96*
Dittmar . . .	1889	$Li_2CO_3 : CO_2$	6,89*	6,89*

Schlußfolgerungen.

Der endgültige Wert für das Atomgewicht des Lithiums kann nur aus den seit 1856 ausgeführten, mit einem * bezeichneten Werten abgeleitet werden. Abgesehen von den als sekundäre Basis dienenden zwei Atomgewichten des Silbers und den zwei entsprechenden Reihen, zeigen die besten Bestimmungen eine Unsicherheit von einigen Einheiten der zweiten Dezimalstelle und von dieser Unsicherheit sind auch die Zahlen von Stas nicht frei.

Mit den alten, unrichtigen Silber- und Chlorwerten berechnete, für O = 16 das Atomgewicht Clarke Li = 7,026; Stas Li = 7,022; Ostwald Li = 7,0303; van der Plaats Li = 7,0273 und 7,0235 und Thomsen Li = 7,0307. Die dritten und vierten Dezimalstellen sind fast sämtlich überflüssig. Die internationale Atomgewichtskommission nimmt seit 1889 Li = 7,03 an, da sie aber nur „sichere" Dezimalstellen anführt, so sollte sie jetzt die zweite streichen!

Das Atomgewicht des Lithiums ist für beide Silberwerte:

Li = 7,00 (II)

mit einer Unsicherheit von einigen Einheiten der zweiten Dezimalstelle.

1) Arfvedson, Schweigg. Journ. **22**, 93, 1817.
2) Vauquelin, Ann. chim. phys. **7**, 284, 1818.
3) Gmelin, Gilb. Ann. **72**, 399, 1822.
4) Kralowanszky, Schweigg. Journ. **54**, 231, 1827.
5) Hermann, Pogg. Ann. **15**, 480, 1829.
6) Berzelius, Pogg. Ann. **17**, 379, 1829.
7) Hagen, Pogg. Ann. **48**, 361, 1839.
8) Mallet, Sill. Am. Journ. (2) **22**, 349, 1856.
9) Troost, Ann. chim. phys. (3) **51**, 111, 1857.
10) Mallet, Sill. Am. Journ. (2) **28**, 349, 1859.
11) Diehl, Lieb. Ann. **121**, 93, 1862.
12) Troost, Compt. rend. **54**, 366, 1862.
13) Stas, Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques sur les poids atomiques et leur rapports mutuels. Oeuvres Complètes. I. 710 und 717.
14) Richards and Wells, A Revision of the Atomic Weights of Sodium and Chlorine. Carnegie Institution, Washington 1905, S. 62.
15) Dittmar, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **35**, II, 429, zitiert in „Clarkes Recalculation" auf S. 85.

Abgeschlossen im Dezember 1907.

Brauner.

Lithium.

Vorkommen. Lithium kommt in vielen Silicaten in kleinen Mengen vor, meist nur in Spuren neben großen Mengen von Natrium und Kalium. Nur einige wenige Mineralien enthalten erheblichere Mengen von Lithium. Hauptsächlich sind dies:

Spodumen oder Triphan, ein zur Augitgruppe gehöriges Lithium-Aluminium-Silicat, das ungefähr 3,8 Proz. Lithium, meist neben etwas Natrium, enthält;

Petalit, in seiner Zusammensetzung dem Spodumen ähnlich, aber nur bis zu 2 Proz. Lithium enthaltend;

Lepidolith oder Lithionglimmer, ein Alkali-Aluminium-Fluorosilicat, mit einem Lithiumgehalt zwischen 0,8 und 2,7 Proz.;

Triphylin, ein komplexes Doppelphosphat von Lithium und Natrium, Eisen und Mangan $(Li, Na)(Fe, Mn)PO_4$ mit bis zu 3,6 Proz. Li;

Montebrasit und Amblygonit, zwei nur wenig verschiedene Varietäten eines komplexen Lithium-Aluminiumfluorophosphats mit bis zu 4 Proz. Lithium, die lithiumreichsten Mineralien, die aber nur sehr selten vorkommen.

Lepidolith und Petalit sind die Hauptquelle für Lithiumverbindungen.

Außer in diesen Mineralien kann Lithium in sehr vielen natrium- und kaliumhaltigen Mineralien spektroskopisch nachgewiesen werden. Daher ist es auch in Mineralquellen weit verbreitet, besonders in kochsalzhaltigen. So enthält das Wasser der Friedrichsquelle in Baden-Baden 9,6 mg Li in 1 l[1]), was bei der großen Ergiebigkeit dieser Quelle einer monatlichen Förderung von 100 kg Li entspricht. Die günstige Wirkung mancher lithiumhaltiger Mineralquellen wie auch von Lithiumpräparaten bei harnsaurer Diathese ist auf die Leichtlöslichkeit des harnsauren Lithiums zurückgeführt worden. Doch ist es sehr fraglich, ob diese Erklärung zutrifft; schwerlösliche harnsaure Salze könnten durch Lithium nur so weit in Lösung gebracht werden, als sich undissoziiertes Lithiumurat bildet.

Lithium findet sich auch in der Asche mancher Pflanzen, so im Tabak, im Kakao, im Zuckerrohr, in Seetangen.

Lockyer hat das Vorhandensein von Lithium in der Sonnenatmosphäre nachgewiesen.[2])

Geschichtliches. Lithium wurde von Arfvedson, einem Schüler von Berzelius, im Jahre 1817[3]) entdeckt. Er bemerkte, daß es in vielen Mineralien vorkommt, aber obgleich er die Ähnlichkeit seiner Verbindungen mit denen der Alkalimetalle Kalium und Natrium nachwies, gelang es ihm doch nicht, das Metall selbst zu isolieren. Der Name Lithium ist von λίθος, Stein, abgeleitet, der an den Ursprung des Stoffs erinnern soll. Die Beob-

achtungen von Arfvedson wurden etwas später von Vauquelin und Gmelin bestätigt. Die Versuche von Davy, Arfvedson, Gmelin und Kralowansky, das Metall zu isolieren, blieben erfolglos, erst Bunsen und Matthiessen[4]) gelang es im Jahre 1855, das elementare Lithium zu gewinnen und seine wichtigsten Eigenschaften festzustellen.

Isolierung von Lithiumsalzen aus Lithiummineralien.

Zur Darstellung von Lithiumsalzen aus den Mineralien ist eine große Anzahl von Methoden angegeben worden. Der Triphylin ist unmittelbar durch Säuren zerlegbar; die Silicate müssen zunächst aufgeschlossen werden, was meist durch Glühen mit den Oxyden, Carbonaten oder Sulfaten von Ca oder Ba geschieht. Aus dem nunmehr löslichen Anteil werden die Schwermetalle ausgefällt und die in Lösung bleibenden Alkalimetalle meist in die Carbonate übergeführt. Die Trennung des Li von den übrigen Alkalimetallen beruht

1. auf der verhältnismäßig geringen Löslichkeit seines Carbonats in Wasser,
2. auf der verhältnismäßig großen Löslichkeit seines Chlorids in Alkohol oder Ätheralkohol.

Durch Kombination und Wiederholung der auf beiden Eigenschaften beruhenden Trennungsmethoden gelangt man zu reinen Lithiumsalzen.

Gewinnung des Metalls.

Bunsen und Matthiessen[4]) isolierten das Lithium durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids in einem Porzellantiegel mit einem Kohlestab als Anode und einem Eisendraht als Kathode durch einen Strom von 6 Bunsenelementen. Das Metall schied sich an der Kathode als Regulus ab, der aus der Schmelze entfernt und in Steinöl gebracht wurde, um die Oxydation zu verhindern. Auf diesem Wege stellten sie eine beträchtliche Menge metallisches Lithium dar.

Auch Troost erhielt das Lithium durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids.

Nach Guntz[5]) wird eine Mischung gleicher Gewichtsteile von Lithium- und Kaliumchlorid, die gegen 450° schmilzt, in einem Porzellantiegel über einem Bunsenbrenner geschmolzen. Ein Kohlestab bildet die Anode und ein Eisendraht von 3—4 mm Durchmesser, der von einer Glasröhre von 20 mm Durchmesser umgeben ist, die Kathode für einen Strom von 10 Ampere bei 20 Volt; nach etwa einer Stunde hat sich das Lithium in der Röhre ungefähr 1 cm über dem außen befindlichen, geschmolzenen Chlorid angesammelt. Das Metall wird mittels eines eisernen Löffels in ein Gefäß mit Petroleum gebracht. Diese Methode wird auch zur Darstellung großer Mengen Lithium empfohlen, doch ist das so dargestellte Lithium nicht ganz rein, sondern enthält 1—3 Proz. Kalium.

Borchers[6]) elektrolysierte Lithiumchlorid, gegebenenfalls im Gemenge mit anderen Alkali- und Erdalkalichloriden und mit einer geringen Menge Ammoniumchlorid (zur Neutralisation von freiem Alkali) versetzt, mit einer Stromdichte von 1000 Ampere pro Quadratmeter der Kathodenoberfläche bei 5 Volt. Man schützt das Metall vor Oxydation, indem man den Elektrolyten darüber durch Kühlung erstarren läßt. Das Metall wird gesammelt, unter Paraffin bei 200° zu einem einzigen Stück zusammengeschmolzen und schließlich mit Benzin gewaschen.

Tucker[7]) benutzte als Zelle einen Porzellantiegel, der durch Asbest in

zwei Teile geteilt war. Das geschmolzene Lithiumchlorid wurde mit einem Strom von 5—7 Amp. bei 100 Volt elektrolysiert.

Während bei Anwendung eines Gemenges von Alkalisalzen die Isolierung des Lithiums auf dem Unterschied der Zersetzungsspannungen beruht, gehen Ruff und Johannsen[8]) zur Darstellung möglichst reinen Lithiums von reinen Lithiumsalzen aus, und zwar benutzen sie ein Gemenge von Lithiumbromid mit 10—15 Proz. Chlorid, eine Mischung, die nicht nur einen niedrigen Schmelzpunkt (etwa 520°), sondern auch einen geringen Übergangswiderstand zwischen Kohle und Schmelze aufweist. Elektrolysiert wird bei 10 Volt mit 100 Amp., in einem Muthmannschen Elektrolysiergefäß aus Kupfer, mit einem Retortengraphitstab als Anode und zwei 4 mm starken Eisendrähten als Kathoden.

Während aus wäßrigen Lösungen von Lithiumsalzen das Metall elektrolytisch nicht abgeschieden werden kann, gelingt dies bei organischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Pyridin.[9, 10])

Kahlenberg[11]) benutzte eine Lösung von Lithiumchlorid in Pyridin als Elektrolyt. Kohle war Anode und entweder ein Platinblech oder ein Eisendraht Kathode. Die angewandte Stromdichte betrug 0,2 bis 0,3 Amp. pro 100 Quadratzentimeter, und das Lithium wurde in zusammenhängender Form erhalten.

Auch aus den Lösungen von LiCl in Alkoholen, besonders den höheren Gliedern der Alkoholreihe, wie z. B. Amylalkohol, kann man metallisches Li kathodisch gewinnen, vorausgesetzt, daß man eine so hohe Stromdichte anwendet, daß die Geschwindigkeit der Abscheidung die der Auflösung des Metalls in dem Alkohol übertrifft (Patten und Mott[12])).

Es ist nicht möglich, Lithium durch Reduktion des Carbonats mittels Kohle zu erhalten, da sich ein Carbid bildet. Dagegen stellte Warren[13]) metallisches Lithium nach dem Vorgange von Cl. Winkler[13a]) durch Reduktion von Lithiumhydroxyd mittels Magnesium her. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch und das Metall destilliert über.

Physikalische Eigenschaften. Lithium ist ein silberweißes Metall, das an der frischen Schnittfläche gelblich anläuft. In sehr dünnen Schichten läßt es Licht mit dunkelbraunroter Farbe durch.[14]) Es ist härter als Natrium und Kalium, kann aber durch Blei geritzt werden. Härtenummer = 0,6 nach der Rydbergschen Skala.[15]) Es ist ungefähr so zäh wie Blei und kann wie dieses zu Draht ausgezogen und zu dünnen Platten ausgewalzt werden; bei gewöhnlicher Temperatur kann man es schweißen. Seine Dichte wurde bisher nach den Bestimmungen von Bunsen und Matthiessen[4]) zu 0,59 angegeben, neuerdings aber von Richards[16]) bei 20° zu 0,534 bestimmt. Es ist also der leichteste aller bekannten, bei gewöhnlicher Temperatur festen Stoffe. Sein Atomvolum ist dagegen mit 13,1 das kleinste unter denen der Alkalimetalle, ebenso auch seine Kompressibilität, die bei 20° in dem Intervall zwischen 100 und 500 Atm. von Richards[16]) zu $8{,}8 \cdot 10^{-6}$ pro Megabar bestimmt wurde.

Lithium schmilzt nach Kahlbaum bei 186°[17]) und ist bei Rotglut im Vakuum flüchtig. Die spezifische Wärme ist die höchste von allen Elementen, nach Regnault[18]) zwischen 26,5° und 99,77° gleich 0,9408, die Atomwärme also 6,6. Das Lithium fügt sich demnach dem Dulong-Petitschen Gesetze.

Die elektrische Leitfähigkeit ist von Matthiessen bei 20° zu 20,4 Proz. von derjenigen harten Silbers bestimmt worden, entsprechend etwa $11{,}4 \cdot 10^4$

rez. Ohm pro Zentimeterwürfel. Bei 0⁰ fand Bernini $11,9 \cdot 10^4$.[19]) Lithium ist wahrscheinlich elektropositiver, unedler als Ca und Sr, aber elektronegativ, edel K, Na und Ba gegenüber (vergl. Gruppenübersicht).

Lithium und seine Verbindungen färben die Flamme des Bunsenbrenners lebhaft karmesinrot; das Lithiumspektrum ist durch eine helle Linie im Rot und eine etwas schwächere im Orange charakterisiert.

Chemische Eigenschaften. Die Ähnlichkeit von Lithium mit Natrium und Kalium wurde schon von seinem Entdecker Arfvedson beobachtet; es ist jedoch nicht so reaktionsfähig wie diese beiden. In feuchter Luft oxydiert sich Lithium bei gewöhnlicher Temperatur, und bei etwa 200⁰ verbrennt es in Sauerstoff oder Luft mit sehr heller weißer Flamme. Trockener Sauerstoff wirkt auf Lithium nicht ein. Lithium verbindet sich direkt mit Chlor, Brom, Jod und Schwefeldampf; ebenso mit Stickstoff unter Bildung von Lithiumnitrid Li_3N, ähnelt also in dieser wie in anderen Beziehungen dem Calcium. Diese Eigenschaft wurde dazu benutzt, um den Stickstoff aus der Luft zu entfernen und Argon zu isolieren. Ebenso absorbiert Lithium beim Erhitzen Wasserstoff und bildet ein Hydrid LiH.

Entsprechend seiner Ionisierungstendenz zersetzt Lithium bei gewöhnlicher Temperatur Wasser unter Entladung von $H^{\cdot}$-Ion zu Wasserstoffgas (doch ist die Reaktion nicht so heftig wie bei dem stärker elektroaffinen Natrium). In Säuren, d. h. in Lösungen von größerer $H^{\cdot}$-Konzentration, löst sich Li entsprechend heftiger auf. Mit gasförmigem Ammoniak bildet es Lithiumamid $LiNH_2$; in flüssigem Ammoniak löst es sich zu einer blauen Lösung auf (vgl. S. 135 bei „Lithiumammonium").

Lithium ist stets einwertig; sein Atomgewicht beträgt nahe 7 (vgl. S. 106).

Ramsay bestimmte das Molekulargewicht des Lithiums durch Messung der Dampfdruckerniedrigung von Quecksilber, wenn es Lithium gelöst enthält; es ergab sich zu 7,1[20]), also gleich dem Atomgewicht. Dagegen führten einige Versuche von Heycock und Neville[21]), die Schmelzpunktserniedrigung von Natrium durch gelöstes Lithium zu bestimmen, was allerdings wegen der leichten Oxydierbarkeit des Lithiums experimentelle Schwierigkeiten bot, zu einem viel höheren Molekulargewicht (etwa dem vierfachen des Atomgewichts).

Bisher wurde das Lithium weder zu chemischen noch zu technischen Zwecken in größerem Maßstabe verwendet.

Lithiumion. Lithium bildet ebenso wie die anderen Metalle der Alkaligruppe ein einwertiges farbloses Ion, $Li^{\cdot}$. Das Lithiumion unterscheidet sich von denen der anderen Alkalimetalle durch seine Tendenz, mit den Anionen von Kohlensäure, Fluorwasserstoffsäure und Phosphorsäure schwer lösliche Salze zu bilden und verrät dadurch bereits, daß es schwächer elektroaffin als die höheren Alkalien ist.

Für das elektrolytische Potential berechnen Patten und Mott einen Annäherungswert aus der Bildungswärme des Chlorids, aus den Zersetzungsspannungskurven der Lösungen von LiCl in Wasser und verschiedenen Alkoholen und aus den dabei beobachteten Polarisationsspannungen zu $\varepsilon_h = -2,7$ Volt.[12])

Lithium, das entsprechend seiner Stellung im periodischen System von allen Alkalimetallen die kleinste Elektroaffinität[22]) besitzt, ordnet sich in dieser Hinsicht zwischen den Erdalkalimetallen schätzungweise in die Gegend des

Strontiums, soweit sich aus dem Auftreten von Löslichkeit der Salze in Alkohol und anderen nichtwäßrigen Medien und der Schwerlöslichkeit seiner Salze mit schwachen Anionen schließen läßt.

Infolge seiner vergleichsweise geringen Elektroaffinität neigt Lithium zur Bildung von komplexen Verbindungen; daher rührt die Löslichkeitserhöhung von Ammoniak in Wasser durch Hinzufügen von Lithiumsalzen. Die Lithiumsalze starker Anionen sind in Wasser äußerst löslich, viele sind zerfließlich. Die Löslichkeitskurven bestehen vielfach aus mehreren scharf abgetrennten Teilen, die verschiedenen kristallisierten Hydraten als Bodenkörpern entsprechen. Diese Hydrate sind wahrscheinlich kationische Komplexe, ähnlich den Ammoniakkomplexen, da die analogen Salze der höheren Alkalien solche nicht oder doch viel seltener bilden. Auch dies spricht für die relativ kleine Elektroaffinität des Li.

Die Lithiumsalze sind in wäßriger Lösung stark dissoziiert und zeigen, wie alle starken Elektrolyte, Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. Die nach der van't Hoffschen Gleichung: $\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 v} = k$ berechneten k-Werte zeigen eine etwas bessere Konstanz, jedoch immer noch einen beträchtlichen Gang.

Die Werte des van't Hoffschen Faktor i, die durch Messungen des osmotischen Drucks und des Dampfdrucks, durch Bestimmung von Gefrier- und Siedepunkten und durch Leitfähigkeitsmessungen erhalten wurden, stimmen nur annähernd miteinander überein, wie folgende Zusammenstellung (nach Schlamp[23]) auf Grund älterer Messungen) für Lithiumchlorid zeigt:

i_1 ist aus Gefrierpunktserniedrigung,
i_2 aus Dampfdruckerniedrigung,
i_3 aus Siedepunktserhöhung,
i_4 aus molekularer Leitfähigkeit berechnet.

Die Lösungen enthielten p % Lithiumchlorid.

p % LiCl	i_1	i_2	i_3	i_4
1,17	1,95	—	—	1,75
2,00	2,00	1,85	1,72	1,70
4,88	—	1,93	1,78	1,61

Die elektrische Leitfähigkeit der verdünnten wäßrigen Lösungen einiger Lithiumsalze sei hier nach den Bestimmungen von Ostwald[24]) und Franke[25]) zusammengestellt. Die Werte bedeuten die molekulare Leitfähigkeit bei 25°, ausgedrückt in reziproken Ohm.[19])

Verdünnung lit/Mol	32	64	128	256	512	1024
LiCl	103,8	106,5	109,8	112,4	114,6	116,1
LiJ	103,8	106,4	110,6	112,0	114,0	114,5
$LiNO_3$	97,9	100,7	104,1	106,6	108,2	108,7
$LiClO_3$	91,5	94,2	96,8	99,4	100,4	101,5
$LiClO_4$	101,5	104,8	107,6	109,9	111,9	113,1
$LiMnO_4$	87,2	90,2	94,0	96,5	98,9	101,5

Bei 18° fanden Kohlrausch und Maltby[26]) folgende Werte für das molekulare Leitvermögen:

Verdünnung lit Mol	LiCl	$LiNO_3$	$LiJO_3$
1	63,36	60,77	31,21
2	70,71	67,98	38,98
5	77,93	75,01	46,88
10	82,42	79,19	51,50
20	86,12	82,72	55,26
50	89,91	86,41	59,05
100	92,14	88,61	61,23
200	93,92	90,33	62,89
500	95,62	91,97	64,43
1000	96,52	92,87	65,27
2000	97,19	93,52	65,87
5000	97,85	94,15	66,43
10000	98,14	94,46	66,66

(Weitere Messungen siehe bei den einzelnen Salzen.)

Nach dem Gesetze der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen berechnet Kohlrausch[27]) aus den besten Leitfähigkeitsmessungen für die elektrolytische Beweglichkeit des Li-Ions bei 18° den Wert $l_{18} = 33,44$ mit dem Temperaturkoeffizienten $\alpha_{18} = 0,0265$. Der verhältnismäßig geringen Beweglichkeit bei 18° entspricht also ein verhältnismäßig großer Temperatureinfluß — eine von Kohlrausch für eine ganze Reihe von Ionen gefundene Regel, die darauf hinausläuft, daß mit zunehmender Temperatur sich die Unterschiede in den Beweglichkeiten der verschiedenen Ionen verringern.

Während nach den Untersuchungen von Ostwald und Bredig[28]) bei komplexen Ionen die Wanderungsgeschwindigkeit im allgemeinen (wenn auch nicht durchweg) mit wachsender Zahl und Masse der Atome des Komplexes abnimmt, ist bei den Alkalimetallen die Reihenfolge der Ionenbeweglichkeiten die gleiche, wie die der Atomgewichte. In der Tat beträgt l_{18} für:

Li 33,4 Na 43,6 K 64,7 Rb 67,6 Cs 68,2.

Stellt man sich mit Kohlrausch[27]) und anderen vor, daß die Ionenbeweglichkeiten nicht durch die Reibung zwischen elementaren Ionen und Wassermolekeln, sondern zwischen letzteren und Ionenhydraten bestimmt werden, so muß man zur Erklärung jener Reihenfolge dem Li-Ion einen besonders hohen Hydratationsgrad zuschreiben, eine Annahme, die durch die größere Löslichkeit und den hygroskopischen Charakter der Lithiumsalze gestützt wird, sowie durch ihr häufiges Auftreten in Form von festen Hydraten.

Die absolute Wanderungsgeschwindigkeit des Lithiumions bei 18° unter einem Potentialgefälle von 1 Volt pro Zentimeter berechnet sich aus l_{18} durch Division mit 96540 (der von dem Ion transportierten Elektrizitätsmenge) zu 0,000346 cm/sec.

Auch in zahlreichen nichtwäßrigen Lösungsmitteln sind Lithiumsalze verhältnismäßig leicht löslich und zum Teil gute Leiter der Elektrizität, also stark ionisiert. Daher sind derartige Lösungen, z. B. von LiCl in Methyl- oder Äthylalkohol, benutzt worden für Versuche, die die Anwendung nichtwäßriger Elektrolyte bei sehr tiefen Temperaturen erforderten.[29])

Stellung von Lithium im periodischen System. Lithium ist das erste Glied der Gruppe der Alkalimetalle und hat als solches nicht nur Ähnlichkeit mit den Gliedern der eigenen, sondern auch mit denen der nächsten Gruppe. Ebenso wie die anderen Alkalimetalle bildet das Lithium

leichtlösliche Haloidsalze, Sulfate und Nitrate; mit den Metallen der alkalischen Erden hat es die geringe Löslichkeit der Carbonate und Phosphate gemein, und wie Calcium bildet es ein schwerlösliches Fluorid und ein zerfließliches Chlorid und Nitrat.

Die Ähnlichkeit mit den Erdalkalimetallen zeigt sich auch in der Reaktionsfähigkeit mit Stickstoff unter Bildung von Nitriden, ferner in der Bildungswärme der Peroxyde.

Die Bildungswärme von Li_2O_2 aus Lithiumoxyd und Sauerstoff beträgt

$$Li_2O + O = Li_2O_2 + 9{,}33\ \text{Cal.}$$ [30]

Vergleicht man diesen Wert mit denen der Peroxyde der Erdalkalimetalle

$$CaO + O = CaO_2 + 5{,}43\ \text{Cal}$$
$$SrO + O = SrO_2 + 10{,}875\ \text{Cal}$$
$$BaO + O = BaO_2 + 12{,}10\ \text{Cal},$$

so erhält man die Reihenfolge Ca—Li—Sr—Ba, in der die Bildungswärme der Peroxyde aus den Oxyden zunimmt.

Die gesamte Bildungswärme von Li_2O_2 aus den Elementen

$$Li_2 + O_2 = Li_2O_2 + 152{,}65\ \text{Cal}$$

ist von der des Calciumperoxyds

$$Ca + O_2 = CaO_2 + 150{,}43\ \text{Cal}$$

nur wenig verschieden, dagegen erheblich höher als die des Natriumperoxyds

$$Na_2 + O_2 = Na_2O_2 + 117{,}69\ \text{Cal.}$$ [31]

Ionenreaktionen. Analytischer Nachweis und Bestimmungsmethoden.

Lithiumion bildet mit den meisten Anionen leichtlösliche Salze, d. h. ihr Ionenprodukt kann einen hohen Wert erreichen. Etwas geringer ist das Löslichkeitsprodukt beim Lithiumoxalat, noch geringer beim Carbonat und Fluorid und am geringsten beim Phosphat. Annäherungsweise betragen die Löslichkeiten dieser Salze in Wasser bei Zimmertemperatur:

$Li_2C_2O_4$	1,2	g-Äquivalent Li im Liter
Li_2CO_3	0,36	„ „ „ „
Li_2F_2	0,1	„ „ „ „
Li_3PO_4	0,01	„ „ „ „

Die Bildung von Niederschlägen mit PO_4''', F_2'' oder CO_3'' kann daher zum Nachweis von Li· in nicht gar zu verdünnten Lösungen dienen. Auch mit dem Antimonation SbO_3' bildet Li· ebenso wie Na· ein schwerlösliches Salz, während $PtCl_6''$ und $C_4H_5O_6'$ (Hydrotartration), die mit K· Niederschläge geben, Li· nicht fällen.

Zur analytischen Trennung des Li von den anderen Alkalimetallen und zu seiner quantitativen Bestimmung kann von den genannten schwerlöslichen Salzen im wesentlichen nur Li_3PO_4 benutzt werden (näheres siehe S. 144 bei Lithiumphosphat), doch ist auch das Fluorid hierfür empfohlen worden. Vorteilhafter ist es jedoch, die Trennung nicht auf die — wie man sieht, wenig hervorragende — Schwerlöslichkeit dieser Salze zu begründen, sondern umgekehrt auf die Leichtlöslichkeit des Lithiumchlorids, die sich sogar auf nichtwäßrige Lösungsmittel erstreckt, in denen NaCl und KCl praktisch unlöslich sind. Man verwendet entweder — nach Gooch — Amylalkohol, oder ein Gemisch von Äther mit absolutem Alkohol, der vorher mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt wird, um die Löslichkeit von NaCl und KCl

noch zu verringern (Treadwell[32]). Die vorangehende Trocknung der Chloride erfolgt am besten im Chlorwasserstoffstrome, da beim Erhitzen an der Luft feuchtes LiCl durch Hydrolyse teilweise in Oxyd und dann in Carbonat übergehen würde. Aus diesem Grunde empfiehlt sich als Wägungsform für Lithiumbestimmungen auch nicht das Chlorid, sondern Lithiumsulfat, das ohne Schwierigkeit von Wasser und überschüssiger Schwefelsäure durch Erhitzen befreit werden kann.

Für den Nachweis von Lithium ist besonders bequem und äußerst scharf die charakteristische rote Färbung, die es der Bunsenflamme oder einer Alkoholflamme erteilt, und deren spektrale Zerlegung.

Lithiumverbindungen.

Lithiumhydrid, LiH. Erhitzt man Lithium in Wasserstoff auf 500°, so absorbiert es reichliche Mengen von diesem Gase, wobei es sich oberflächlich mit einer Schicht von weißem Hydrid bedeckt (Troost[33]). Bei lebhafter Rotglut findet die Reaktion vollständig, unter Umständen unter Feuererscheinung, statt und es bildet sich die Verbindung LiH (Guntz[34]). Sie kann dargestellt werden, indem man metallisches Lithium in einem Glasrohr unter einem Strom trocknen Wasserstoffs erhitzt; man erhält dabei eine sehr harte, weiße, erstarrte Schmelze.

Lithiumhydrid schmilzt bei 680° und hat bei dieser Temperatur einen Dissoziationsdruck von etwa 27 mm.[34])

LiH reagiert bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser unter folgender Wärmeentwicklung:

$$LiH + n\,H_2O\,(\text{flüssig}) = H_2\,(\text{trocken}) + LiOH\,(\text{in verd. Lsg.}) + 31{,}6\ \text{Cal.}$$

Dies in Verbindung mit der Wärmetönung bei der Auflösung von metallischem Li in Wasser ergibt die Bildungswärme des Lithiumhydrids

$$Li + H = LiH + 21{,}6\ \text{Cal.}$$

Die hohe Bildungswärme steht im Einklang mit der verhältnismäßig großen Beständigkeit von LiH im Gegensatz zu den Hydriden der anderen Alkalimetalle. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es weder vom Sauerstoff der Luft, noch von trockenem Chlor oder HCl-Gas angegriffen.

Lithiumfluorid, LiF, erhält man durch Auflösen von Lithiumcarbonat in Flußsäure und Konzentrieren der Lösung in Form schwerlöslicher Körner. Aus geschmolzenem KCl oder KF · FH umkristallisiert, wurde es in regulären Oktaedern oder perlmutterglänzenden Blättchen erhalten.[35])

Sein Schmelzpunkt liegt nach Carnelley[19]) in der Nähe von 800°, nach Poulenc[35]) um 1000°, während es sich bei 1100° bis 1200° teilweise verflüchtigen soll.

Seine Dichte beträgt nach verschiedenen Autoren etwa 2,6.

Lithiumfluorid ist in Wasser schwer löslich; nach Mylius und Funk[36]) lösen 100 Teile Wasser von 18° 0,27 Teile LiF; in 95proz. Alkohol ist es praktisch unlöslich. Es ähnelt darin den Fluoriden der Erdalkalimetalle mehr als denen der Alkalimetalle. Da Li mit allen einbasischen Anionen leichtlösliche Salze bildet, so ist die Schwerlöslichkeit des Fluorids eine Stütze für die Auffassung der Flußsäure als zweibasische H_2F_2 und des Fluorids als Li_2F_2 entsprechend CaF_2.

Von Wasserdampf wird LiF bei Rotglut kaum angegriffen. In Flußsäure ist es löslich zu dem sauren Fluorid LiF · HF, das in kleinen Kristallen aus der Lösung erhalten wird.

Die Bildungswärme des Salzes in wäßriger Lösung aus Lithiumhydroxyd wurde von Petersen[37]) bestimmt:

$$HF \text{ (gelöst)} + LiOH \text{ (gelöst)} = LiF \text{ (gelöst)} + 16{,}4 \text{ Cal.}$$

(Die Messung ist vor der rasch einsetzenden Ausscheidung des schwerlöslichen Salzes durchgeführt.)

Der erhebliche Mehrbetrag dieser Neutralisationswärme über den bei starken einbasischen Säuren und Basen stets beobachteten Wert von etwa 13,7 Cal ist auf die während der Neutralisation fortschreitende, Wärme entwickelnde Dissoziation der schwachen Flußsäure zu rechnen und spricht für die zweibasische Natur dieser Säure als H_2F_2. Dazu stimmt auch, daß bei Zusatz überschüssiger Flußsäure zur verdünnten Lösung des neutralen Salzes, analog wie bei H_2SO_4, etwas Wärme absorbiert wird, indem dabei die zweite Dissoziation der Säure zurückgeht; oder anders ausgedrückt: bei der Neutralisation von H_2F_2 mit 2LiOH liefert das erste LiOH eine etwas geringere Wärmetönung als das zweite, weil die Dissoziationswärme der Flußsäure gegen Ende der Neutralisation eine größere Rolle spielt als am Anfang. Doch liegt der Unterschied hier fast innerhalb der Fehlergrenzen.

Aus der angeführten Neutralisationswärme in Verbindung mit den Bildungswärmen der gelösten Base, Säure und des Wassers berechnet sich die Bildungswärme aus den Elementen:

$$Li + F + n\,H_2O = LiF \text{ (gelöst)} + 118{,}4 \text{ Cal.}$$

Da die Lösungswärme von LiF nicht bestimmt worden ist, kann auch die Bildungswärme des festen LiF nicht berechnet werden.

Lithiumfluorid bildet mit verschiedenen anderen Fluoriden Doppelsalze bzw. Komplexverbindungen, nämlich

$BF_3 \cdot LiF$ (Berzelius),
$SbF_3 \cdot LiF$[38]),
$SbF_3 \cdot LiF \cdot HF$[38]),
$SiF_4 \cdot 2LiF \cdot 2H_2O$[39, 40]),
$SnF_4 \cdot 2LiF \cdot 2H_2O$.[39])

Lithiumchlorid, LiCl, wird in wäßriger Lösung durch Lösen von reinem Lithiumcarbonat in reiner Salzsäure oder durch Umsetzung von Li_2SO_4 mit $BaCl_2$ gewonnen. Um wasserfreies LiCl zu erhalten, muß man die Lösung in einem Strome von HCl-Gas zur Trockne dampfen, da das hygroskopische Salz das letzte Wasser erst bei hoher Temperatur abgibt und anderseits bei Rotglut sich bereits langsam hydrolytisch unter HCl-Verlust zersetzt. Statt des Chlorwasserstoffstromes kann man auch Chlorammonium anwenden[41]), das der einzudampfenden Lösung hinzugefügt wird und nachher beim Erhitzen unter Spaltung in HCl und NH_3 verdampft.

Aus seiner wäßrigen Lösung kristallisiert LiCl je nach der Temperatur in verschiedenen Hydraten (Bogorodsky[42])): bei sehr tiefen Temperaturen bildet sich das Trihydrat $LiCl \cdot 3H_2O$, das bei -15^0 in das Dihydrat $LiCl \cdot 2H_2O$ übergeht. Der Umwandlungspunkt des letzteren, oder die Temperatur, oberhalb deren das Monohydrat kristallisiert, wird verschieden, zu $12{,}5^0$ und $21{,}5^0$ (?), angegeben. Wasserfreies LiCl kristallisiert erst oberhalb etwa 98^0 aus der Lösung. Das Trihydrat bildet kleine Nadeln, die beiden anderen Formen reguläre Kristalle, Würfel oder Oktaeder (letztere über 15^0, also wohl dem Monohydrat entsprechend).

Der Schmelzpunkt des LiCl liegt nach Carnelley und nach Guntz um 600^0; Ramsays Messungen[43]) ergaben 491^0 (?), Hüttner und Tammann da-

gegen fanden wieder 605—607° als heute wohl zuverlässigsten Wert.[44]) Beim Schmelzpunkt hat es einen meßbaren LiCl-Dampfdruck und bei Weißglut kann es in einem Chlorwasserstoffstrome völlig verdampft werden. Die Dichte (des Monohydrats ?) beträgt $d_4^{25} = 2{,}068$, während die der Schmelze bis zu 1000° durch die Formel ausgedrückt wird[19]):

$$d^t = 1{,}375 - 0{,}00043\,(t - 900^0).$$

Die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes ist zwischen 13° und 97° = 0,2821.[19])

Lithiumchlorid ist ein weißes, sehr zerfließliches, kochsalzartig schmeckendes Salz, das in Wasser stark löslich ist. Die Löslichkeit wächst mit der Temperatur, sie wurde von Kremers[45]) bestimmt.

Temp.	0°	20°	65°	80°	96°	140°	160°
g LiCl in 100 g H_2O	63,7	80,7	104,2	115	129	139	145

Die nach diesen Zahlen gezeichnete Löslichkeitskurve zeigt zwei Knicke in der Nähe von 20° und 100°, die den Umwandlungstemperaturen der einzelnen Hydrate entsprechen (vgl. Fig. 1).

Den dadurch gebildeten drei Abschnitten der Löslichkeitskurve entsprechen die Bodenkörper $LiCl \cdot 2H_2O$, $LiCl \cdot H_2O$ und LiCl, während bei den tiefen

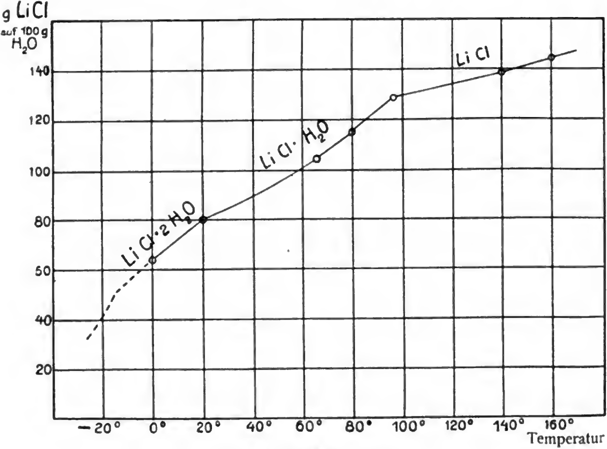


Fig. 1. Löslichkeit von LiCl.

Temperaturen, die das Trihydrat für seine Existenz erfordert, die Löslichkeit nicht bestimmt worden ist. Bei —15° ist also noch ein dritter Knickpunkt anzunehmen.

Ein weiteres Hydrat, $2LiCl \cdot 3H_2O$, soll aus übersättigten Lösungen des Dihydrats in 93proz. Alkohol kristallisieren.

Die Dichte wäßriger LiCl-Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration ist u. a. von Gerlach[46]) und von Lemoine[47]) bestimmt worden, ferner für Temperaturen von —15° bis 100° von Hosking.[48])

Die Gefrierpunktserniedrigung von Wasser durch LiCl wurde von Raoult, Loomis, W. Biltz, Jones und Getman[49]) und am genauesten von Jahn[50]) gemessen. Jahn faßt seine Bestimmungen in folgende Mittelwerte zusammen (N = Mol Salz auf 1000 g Wasser, Δ = Gefrierpunktserniedrigung):

N	Δ	N	Δ
0,2938	1,0377°	0,07462	0,2648°
0,2544	0,8879°	0,05053	0,1794°
0,2038	0,7093°	0,03771	0,1352°
0,1508	0,5232°	0,02503	0,0909°
0,09732	0,3431°		

Diese Werte lassen sich darstellen durch die empirische Formel:

$$\Delta = 3{,}6116\,N - 0{,}88570\,N^2$$

(während bei völliger elektrolytischer Dissoziation und wenn die Lösungen den idealen Gasgesetzen gehorchten, zu erwarten wäre: $\Delta = 2 \cdot 1{,}85\,N = 3{,}70\,N$).

Für etwas höhere Konzentrationen fand W. Biltz[51])

$N = 0{,}5136 \quad \Delta = 1{,}853^0 \qquad N = 0{,}7939 \quad \Delta = 2{,}945^0$

Über die Siedepunktserhöhung verdünnter LiCl-Lösungen gegenüber reinem Wasser macht W. Biltz[51]) auf Grund seiner Messungen folgende Angaben (N = Mol Salz auf 1000 g Wasser, E = Siedepunktserhöhung):

N:	0,135	0,2584	0,5899	1,050	1,624
E:	0,130°	0,245°	0,568°	1,063°	1,743°

Bei zunehmender Konzentration wird sowohl die Gefrierpunktserniedrigung wie die Siedepunktserhöhung größer, als selbst bei völliger elektrolytischer Dissoziation des Salzes zu erwarten wäre. Die Erklärung für diese Abweichung ist wohl darin zu suchen, daß auch in der Lösung Hydrate anzunehmen sind, wodurch das Verhältnis Mol Gelöstes : Mol Lösungsmittel einen höheren Wert annimmt, als sich aus der Analyse der Lösung unter Zugrundelegung des wasserfreien Salzes berechnet (Jones, Biltz u. a.). Im Sinne der Anschauungen von Abegg und Bodländer verstärkt sich das verhältnismäßig schwach elektroaffine Kation $Li^{\cdot}$ durch Bildung hydratischer Komplexe $Li(H_2O)_n^{\cdot}$.

Dieselbe Komplexbildungstendenz des Li-Ions zeigt sich auch gegenüber NH_3 (s. w. u.).

Die Dampfspannungserniedrigung des Wassers durch gelöstes LiCl ist für 0° von Dieterici, für verschiedene Temperaturen bis zu 100° von Tammann gemessen worden.[19]) Der Siedepunkt einer gesättigten LiCl-Lösung liegt bei 168° (Gerlach[46])).

Die elektrische Leitfähigkeit verdünnter wäßriger LiCl-Lösungen ist oben (S. 117 u. 118) wiedergegeben worden. An konzentrierteren Lösungen fanden Kohlrausch und Grotrian bei 18° (m = Mol LiCl in 1 l, $\varkappa$ = spez. Leitfähigkeit in rez. Ohm pro Zentimeterwürfel, Λ = molekulare Leitfähigkeit):

m	0,597	1,209	2,487	5,249	8,340	11,820
$\varkappa$	0,0410	0,0733	0,1218	0,1676	0,1399	0,0844
Λ	68,7	60,6	49,0	31,9	16,78	7,14

Über die Leitfähigkeit bei 0° liegen Messungen von Jones und Getman[49]) vor.

Für die Überführungszahl des Li-Ions in LiCl-Lösungen wurde im Jahnschen Laboratorium als Grenzwert für die verdünntesten Lösungen $n_{Li} = 0{,}330$ bei 18° ermittelt.[52])

Über einen großen Temperatur- und Konzentrationsbereich erstrecken sich die Messungen von Hosking[48]), der an wäßrigen LiCl-Lösungen die Leitfähigkeit gleichzeitig mit Dichte und Viskosität bestimmte. Aus seinen umfangreichen Ergebnissen sei hier nur eine für 15° gültige Tabelle wiedergegeben (m = Mol LiCl in 1 l):

m	D_4^{15}	Viskosität	Fluidität	Λ
0,00654	0,9992	0,01144	87,4	87,1
0,1030	1,0016	0,01152	86,8	76,9
0,5203	1,0115	0,01220	82,0	65,6
1,0125	1,0234	0,01308	76,5	59,1
2,937	1,0665	0,01718	58,2	44,0
5,02	1,1107	0,02331	42,7	31,0
7,36	1,1611	0,03640	27,5	19,6
10,71	1,2319	0,0805	12,4	8,8

Auf die interessanten Ergebnisse bei höheren und tieferen Temperaturen, und auf die Schlüsse, die sich daraus für den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit, Viskosität, Konzentration und Temperatur ableiten lassen, kann hier nur hingewiesen werden.

Anderweitige Messungen der Viskosität von wäßrigen LiCl-Lösungen sind von Arrhenius[53]), Wagner[54]) und Abegg[55]) ausgeführt worden.

Die Diffusion von LiCl in wäßriger Lösung ist u. a. von Öholm[56]) gemessen worden. Dieser zeigte, daß bei LiCl ebenso wie bei einigen anderen Elektrolyten die Diffusionskoeffizienten bei Konzentrationsänderung bis zu einem Minimalwert abnehmen und dann wieder steigen (n = Normalität, k_{18^0} = Diffusionskoeffizient bei 18° pro Quadratzentimeter und Tag).

n	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	4,2
k_{18^0}	1,000	0,980	0,971	0,951	0,929	0,919	0,920	0,928	0,956

Wäßrige Lösungen von LiCl absorbieren größere Mengen von Ammoniak als reines Wasser. Dies rührt von der Bildung komplexer Verbindungen, und zwar wohl kationischer Komplexe $Li(NH_3)_n$ her.

Drückt man die Löslichkeit von Ammoniak in den Lösungen der Halogensalze von Lithium in der Weise aus, daß man seine Löslichkeit in reinem Wasser gleich 1 setzt, so erhält man bei 25° folgende von Abegg und Riesenfeld durch Partialdruckmessungen des NH_3 in Salzlösungen gefundenen Werte.[57])

Salzlösung	0,5 n.	1,0 n.	1,5 n.
LiCl	0,980	1,008	1,045
LiBr	1,001	1,040	1,090
LiJ	1,030	1,094	1,190

Die große Ammoniakbindungstendenz der Li-Ionen wurde auch von Dawson und Mc Crae[58]) bestätigt, die die Verteilung von NH_3 zwischen Chloroform und wäßrigen Lithiumsalzlösungen bestimmten.

Aber auch die trockenen wasserfreien Lithiumhaloide absorbieren NH_3, indem sie damit eine Reihe wohldefinierter Verbindungen bilden, die von Bonnefoi[59]) eingehend untersucht worden sind. Insbesondere wurde ihre Dissoziationstendenz:

$$LiCl(NH_3) \longrightarrow LiCl + NH_3$$

bezw.

$$LiCl(NH_3)_n \longrightarrow LiCl(NH_3)_{n-1} + NH_3$$

dadurch bestimmt, daß der maximale Ammoniakdruck, der sich in evakuierten Gefäßen über den komplexen Salzen durch teilweisen Übergang in den nächstniederen Ammoniakkomplex oder in das NH_3-freie Salz einstellte, bei mehreren Temperaturen genau ermittelt wurde. Aus den Dissoziationsdrucken läßt sich mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, nach Clausius und Clapeyrons bekannter Gleichung, die Wärmetönung der Dissoziation berechnen; diese stimmte in allen Fällen mit den kalorimetrisch bestimmten Werten gut überein. Die kalorimetrische Bestimmung geschah nicht direkt, sondern durch Messung der Lösungswärme von 1 Mol der Ammoniakverbindung in 6 bis 10 l Wasser. Da in dieser Verdünnung bei der Mischung von Lithiumhaloidlösung mit Ammoniaklösung keine erhebliche Wärmetönung mehr auftritt, so ergibt die Summe der Lösungswärmen der Komponenten, vermindert um die Lösungswärme des komplexen Salzes, unmittelbar die Bildungswärme des letzteren. Die Wärmetönung für die Bindung des Ammoniaks wird mit zunehmender Komplexität der Verbindungen etwas geringer. Die folgende Tabelle enthält die von Bonnefoi dargestellten NH_3-Verbindungen des Lithiumchlorids, ihre Dissoziationsdrucke bei zwei herausgegriffenen Temperaturen und die entsprechenden Wärmetönungen.

Formel	Temperatur der Darstellung	Dissoziationsdruck		Wärmetönung für die Bindung der letzten NH_3-Molekel (in Cal)	
		°C	mm Hg	berechnet	gefunden
$LiCl.NH_3$	>+85°	95° 109,2°	367 646	11,93	11,87
$LiCl.2NH_3$	60° bis 85°	68,8° 89,2°	373 980	11,62	11,49
$LiCl.3NH_3$	15° bis 60°	43° 60°	320 790	11,07	11,10
$LiCl.4NH_3$	—18°	0° 12,74°	384 754	8,93	8,93

Das aus den Ammoniakverbindungen durch Erhitzen wiedergewonnene LiCl ist äußerst porös. In diesem Zustande ist es besonders geeignet, sich auch mit organischen Aminen zu verbinden. Bonnefoi[59]) hat eine ganze Reihe derartiger Verbindungen dargestellt, nämlich:

$LiCl.NH_2CH_3$, $LiCl.2NH_2CH_3$, $LiCl.3NH_2CH_3$, $LiCl.NH(CH_3)_2$, $LiCl.N(CH_3)_3$, $LiCl.NH_2C_2H_5$, $LiCl.2NH_2C_2H_5$, $LiCl.3NH_2C_2H_5$.

$LiCl.NH(C_2H_5)_2$, $LiCl.N(C_2H_5)_3$, $LiCl.NH_2C_3H_7$, $LiCl.2NH_2C_3H_7$, $LiCl.3NH_2C_3H_7$, $LiCl.NH_2CH(CH_3)_2$, $LiCl.2NH_2CH(CH_3)_2$, $LiCl.3NH_2CH(CH_3)_2$.

$LiCl.NH_2C_4H_9$, $LiCl.2NH_2C_4H_9$, $LiCl.3NH_2C_4H_9$, $LiCl.NH_2CH_2CH(CH_3)_2$, $LiCl.2NH_2CH_2CH(CH_3)_2$, $LiCl.3NH_2CH_2CH(CH_3)_2$, $LiCl.NH_2C_5H_{11}$, $LiCl.2NH_2C_5H_{11}$, $LiCl.3NH_2C_5H_{11}$, $LiCl.NH_2C_6H_{13}$, $LiCl.2NH_2C_6H_{13}$, $LiCl.3NH_2C_6H_{13}$, $LiCl.NH_2C_6H_5$, $LiCl.2NH_2C_6H_5$.

Bei den Verbindungen des Methylamins und Äthylamins wurden auch die Dissoziationsdrucke gemessen; die daraus thermodynamisch berechneten Wärmetönungen stimmen wieder mit den kalorimetrisch ermittelten gut überein.

Außer in Wasser ist LiCl auch in zahlreichen organischen Flüssigkeiten löslich, so in Methylalkohol, Äthylalkohol und den höheren Alkoholen, in einem Gemisch von Alkohol und Äther, in Glyzerin, Acetaldehyd, Paraldehyd, Aceton, Ameisensäure, Eisessig, Acetonitril, Propionitril, Phenol, Pyridin. Zum Teil findet die Auflösung unter starker Wärmeentwicklung und unter Bildung von Verbindungen statt, von denen z. B.

$LiCl \cdot 3(CH_3OH)$, $LiCl \cdot 4(C_2H_5OH)$, $LiCl \cdot (CH_3)_2CO$, $LiCl \cdot 2(C_5H_5N)$ isoliert werden konnten.[9, 10, 41]

Die Löslichkeit in einigen dieser Lösungsmittel beträgt bei den angegebenen Temperaturen in Prozenten LiCl vom Gesamtgewicht der Lösung[9, 10, 12]:

Äthylalkohol (25°)	2,475	Proz.	Glyzerin (25°)	4,14	Proz.
Propylalkohol (25°)	3,720	„	Phenol (53°)	1,89	„
Butylalkohol (25°)	9,56	„	Aceton (25°)	3,95	„
Amylalkohol (25°)	8,26	„	Pyridin (15°)	7,22	„
Allylalkohol (25°)	4,20	„			

(Ganz abweichend sind die Löslichkeitswerte, die Lemoine für LiCl in CH_4O und C_2H_6O angibt[47]); wahrscheinlich lagen stark übersättigte Lösungen vor.)

Während die Lösungen in Aceton und in Pyridin eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit besitzen[9, 10]), ist LiCl in den Alkoholen und im Aldehyd erheblich, etwas weniger im Paraldehyd und Acetonitril dissoziiert und leitet daher die Elektrizität.[28, 60, 61, 62, 63] Für Ameisensäure als Lösungsmittel wurde der Dissoziationsgrad von LiCl durch Gefrierpunktsmessungen — unter Zugrundelegung des Wertes 27,7 für die molare Gefrierpunktserniedrigung von Ameisensäure — von derselben Größenordnung gefunden, wie für wäßrige Lösungen, entsprechend dem hohen Ionisierungsvermögen der Ameisensäure.[64]

Konzentration Proz. LiCl	Scheinbare mol. Gefrierp.-Erniedr. Δ	$\Delta/27{,}7$	Diss.-Grad
0,842	48,6	1,76	0,76
1,885	51,0	1,84	0,84

In Eisessig dagegen, der eine viel kleinere Dielektrizitätskonstante und dementsprechend viel geringeres Ionisierungsvermögen besitzt, ist LiCl, nach den Gefrierpunktsmessungen zu schließen, nicht dissoziiert, sondern im Gegenteil zu Doppelmolekeln assoziiert.[64] Bei höherer Temperatur scheinen die Doppelmolekeln zum Teil zu zerfallen, denn die Siedepunktserhöhung dieser Lösungen ergibt Molekulargewichte, die zwischen LiCl und Li_2Cl_2 liegen und mit der Konzentration zunehmen.[65]

Die folgende Tabelle zeigt die physikalischen Eigenschaften isoamylalkoholischer Lithiumchloridlösungen nach Andrews und Ende.[62]

Verdünnung Lit./Mol	Molekulare Leitfähigkeit bei 25°	Elektrolyt. Dissoziations-konstante	Relative Zähigkeit bei 20° (Amylalkohol = 100)	Dichte $d_{4^\circ}^{25^\circ}$	Brechungsvermögen $N_D = \frac{n-1}{d}$
0,537			1314		
0,775	0,14	0,00114		0,84655	0,49217
0,88	0,21	0,00228	614	0,84318	0,49348
1,00	0,28	0,00363	525	0,83922	0,49439
1,50	0,46	0,00680	329	0,82976	0,49690
2	0,51	0,00634	241	0,82438	0,49824
4	0,58	0,00417	155,6	0,81561	0,50043
8	0,61	0,00232	123,6	0,81147	0,50126
16	0,69	0,00152	114,4	0,80951	0,50176
32	0,81	0,00108	105,6	0,80813	0,50212
64	1,03	0,00092	102,8	0,80769	0,50238
128	1,34	0,00085		0,80726	0,50225
256	1,73	0,00080		0,80704	0,50234
512	2,22	0,00078		0,80700	0,50227
1024	2,87	0,00087		0,80706	0,50225
2048	3,50	0,00097		0,80699	0,50199
4096	4,04	0,00111		0,80705	0,50190
∞	(4,79)	(0,001)	100,0	0,80699	0,50200

Zur Erklärung des auffallenden Ganges der Dissoziationskonstante nehmen die Verfasser an, daß in den konzentrierten Lösungen Assoziation stattfindet, dies finden sie durch die Bestimmung der Siedepunktserhöhung von Isoamylalkohol durch LiCl bestätigt.

Verdünnung Lit./Mol	Siedepunktserhöhung	Scheinbares Mol.-Gewicht (ber. 42,5)
0,88	2,298°	71,5
1,00	2,060°	69,2
1,50	1,872°	50,0
2,00	1,230°	57,0
4,00	0,871°	40,0
8,00	0,438°	40,0

Doch sind die Verhältnisse durch die Bildung von Verbindungen mit dem Lösungsmittel zu verwickelt, um eindeutige Schlüsse zu erlauben.

Das Verhalten der Lösungen von LiCl in Wasser, verschiedenen Alkoholen, Glyzerin und Phenol bei der Elektrolyse ist sehr eingehend von Patten und Mott[12]) untersucht worden. Während in wäßriger Lösung bei Steigerung der Stromdichte an der Kathode nur Wasserstoffentwicklung erzielt werden kann, gelingt es bei sehr hoher Stromdichte aus Äthylalkohol, bei etwas niedrigerer aus den höheren Alkoholen metallisches Lithium zur Abscheidung zu bringen; Bedingung dafür ist, daß die Abscheidungsgeschwindigkeit größer ist, als die der Reaktion des Metalls mit dem Lösungsmittel. In Glyzerin war dies nicht zu erreichen, wohl aber in Phenol. Die Gesamtpolarisation der Zelle betrug in allen diesen Fällen etwa 4 Volt, 2 Volt mehr als während der Wasserstoffabscheidung. Diesen Wert, in Verbindung mit einigen anderen Daten, benutzten die Verfasser zu einer Schätzung des Einzelpotentials von Lithium (vgl. oben S. 116).

Die Bildungswärme verdünnter wäßriger LiCl-Lösung aus Base und Säure beträgt:

$$LiOH_{gel.} + HCl_{gel.} = LiCl_{gel.} + 13{,}85 \text{ Cal.}$$

Dies in Verbindung mit der Bildungswärme der Salzsäure und der Reaktionswärme bei der Auflösung von Li in Wasser nach Guntz[34]):

$$Li + nH_2O = LiOH_{gel.} + H + 53{,}2 \text{ Cal}$$

ergibt

$$Li + Cl + nH_2O = LiCl_{gel.} + 106{,}35 \text{ Cal.}$$

Da die Lösungswärme des wasserfreien LiCl + 8,44 Cal beträgt, so folgt schließlich für die Bildungswärme des Salzes aus den Elementen:

$$Li + Cl = LiCl_{fest} + 97{,}9 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme in Alkohol beträgt 11,74 Cal[66]), die in Methylalkohol 10,9 Cal.[47])

Aus Lösungen von LiCl und NaCl gelang es Krickmeyer[67]) nicht, isomorphe Mischkristalle der beiden Salze zu erhalten, immer kristallisierte wasserfreies NaCl aus. Ob allerdings die Bedingungen für die Bildung von wasserfreiem LiCl eingehalten wurden, geht aus den Angaben nicht genügend hervor. Auch mit KCl fielen Versuche zur Erzielung von Mischkristallen negativ aus.

LiCl bildet mit vielen Metallchloriden Doppelsalze, von denen folgende hier nur erwähnt seien:

$CuCl_2 \cdot LiCl \cdot 2\tfrac{1}{2} H_2O$[68]),
$MnCl_2 \cdot LiCl \cdot 3H_2O$[69]),
$FeCl_2 \cdot LiCl \cdot 3H_2O$[69]),
$CoCl_2 \cdot LiCl \cdot 3H_2O$[69]),
$NiCl_2 \cdot LiCl \cdot 3H_2O$[69]),
$UCl_4 \cdot 2LiCl.$[70])

Lithiumbromid, LiBr, wird in wäßriger Lösung erhalten, wenn man reines Lithiumcarbonat mit Bromwasserstofflösung behandelt. Um daraus das wasserfreie Salz darzustellen, muß die Lösung, entsprechend wie bei LiCl, in einer Bromwasserstoffatmosphäre bis zur Trockne eingedampft werden.

Lithiumbromid scheidet sich aus der wäßrigen Lösung in äußerst zerfließlichen Kristallen, und zwar je nach der Temperatur in Form verschiedener Hydrate ab (Bogorodsky[42])). In großer Kälte gelingt es, das Trihydrat $LiBr \cdot 3H_2O$ zu erhalten, das sich bei 4° in das Dihydrat $LiBr \cdot 2H_2O$ umwandelt, während dieses seinerseits bei 44° in $LiBr \cdot H_2O$ übergeht. Die charakteristischen federförmigen Kristalle des Monohydrats treten beim Eindampfen der Lösungen noch bis 159° auf. Bei noch höheren Temperaturen scheidet sich das Anhydrid als feinkörniges Pulver ab. Das anhydrische Salz schmilzt nach Carnelley bei 547°, während Ramsay und Eumorfopulos[43]) den erheblich niedrigeren Schmelzpunkt von 442° angeben (?).

Die Dichte (wohl des Dihydrats?) beträgt $d_4^{25} = 3{,}466$.[19])

Die Löslichkeit des Salzes ist von Kremers[71]) bestimmt worden.

Temperatur	0°	34°	59°	82°	103°
g LiBr auf 100 g H_2O	143	196	222	244	270

Die mit Hilfe dieser Zahlen gezeichnete Löslichkeitskurve zeigt bei 34° einen Knick, der beinahe mit dem von Bogorodsky bestimmten Übergangspunkte des Dihydrats in das Monohydrat zusammenfällt.

Die Dichte wäßriger LiBr-Lösungen ist u. a. von Wegner[72]) und von Kremers[71]) gemessen worden. Für die Gefrierpunktserniedrigung fand W. Biltz[51]):

Mol LiBr auf 1000 g H_2O	0,07845	0,2838	0,6442	0,9138
Δ	0,292°	1,054°	2,504°	3,631°

Wie beim Chlorid ist auch hier die Depression besonders in den konzentrierteren Lösungen stärker, als selbst völliger elektrolytischer Dissoziation entsprechen würde; dies muß wieder auf die Existenz von Hydraten in der Lösung zurückgeführt werden.

Die Dampfspannungserniedrigung des Wassers durch gelöstes LiBr hat Tammann[19]) für verschiedene Temperaturen bis über 100° bestimmt.

Ebenso wie LiCl, absorbiert auch das Lithiumbromid Ammoniak und bildet mit diesem eine Reihe von Verbindungen, die den LiCl-Verbindungen in bezug auf thermische und Dissoziationsverhältnisse ganz entsprechen, nur stellen sich die Maximaltensionen sehr langsam ein. Die Verbindung $LiBr \cdot NH_3$ schmilzt oberhalb 97°, bis 170° bleibt sie flüssig, zwischen 170° und 180° gibt sie alles Ammoniak ab. Die wichtigsten von Bonnefoi[59]) erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Formel	Temperatur der Darstellung	Dissoziationsdruck		Wärmetönung für die Bindung der letzten NH_3-Molekel (in Cal)	
		°C	mm Hg	berechnet	gefunden
$LiBr.NH_3$	>95°	95,5° 97,5°	730 806	13,38	13,29
$LiBr.2NH_3$	87° bis 95°	85° 90,2°	655 847	12,74	12,64
$LiBr.3NH_3$	71,5° bis 87°	67° 71,8°	636 807	11,51	11,53
$LiBr.4NH_3$	—18°	56° 58,25°	681 760	10,52	10,64

Die Bildungswärme des Lithiumbromids in wäßriger Lösung aus Lithion und Bromwasserstoffsäure ist zwar nicht gemessen worden, kann aber nach Analogie mit den Verhältnissen bei NaOH der des LiCl annähernd gleichgesetzt werden:

$$LiOH_{gel.} + HBr_{gel.} = LiBr_{gel.} + 13{,}85 \text{ Cal.}$$

Analog wie bei LiCl ergibt sich dann:

$$Li + Br_{fl.} + n\,H_2O = LiBr_{gel.} + 95{,}43 \text{ Cal}$$

und in Verbindung mit der Lösungswärme des wasserfreien LiBr

$$LiBr + n\,H_2O = LiBr_{gel.} + 11{,}35 \text{ Cal}$$ [73])

folgt für die Bildungswärme des Salzes aus den Elementen

$$Li + Br_{fl.} = LiBr + 84{,}1 \text{ Cal.}$$

Die Hydratationswärme für das Dihydrat beträgt:

$$LiBr + 2\,H_2O_{fl.} = LiBr \cdot 2\,H_2O + 10{,}05 \text{ Cal.}$$

Danach bleibt für die Auflösung des Dihydrats noch eine geringe positive Wärmetönung von 1,3 Cal; die Löslichkeit müßte also im Gebiete der Beständigkeit dieses Hydrats mit steigender Temperatur abnehmen, was aber aus den Löslichkeitswerten von Kremers nicht hervorgeht.

Von Doppelsalzen des LiBr mit anderen Metallbromiden seien erwähnt:

$CuBr_2 \cdot 2LiBr \cdot 6H_2O$ [74]),
$SnBr_4 \cdot 2LiBr \cdot 6H_2O$. [75])

Lithiumjodid, LiJ, wird durch Neutralisation von Jodwasserstofflösung mit Lithiumcarbonat oder durch doppelte Umsetzung zwischen Lithiumcarbonat und Barium- oder Calciumjodid und Kristallisation der Lösung erhalten. Es bildet verschiedene Hydrate, die von Firstoff[76]) und von Bogorodsky[77])

untersucht worden sind. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Trihydrat beständig; es schmilzt bei 72° oder 75°, dieses Schmelzen entspricht nicht dem Übergange

$$LiJ \cdot 3H_2O \longrightarrow LiJ \cdot 2H_2O + H_2O,$$

sondern das Trihydrat schmilzt ohne sich zu zersetzen (kongruenter Schmelzpunkt). Die Umwandlungspunkte des Trihydrats in das Dihydrat und dieses in das Monohydrat sind nicht genau bestimmt worden. Beide niederen Hydrate werden durch starkes Erhitzen des Trihydrats gewonnen. Die Kristalle des Dihydrats drehen die Polarisationsebene ziemlich stark.

Das Anhydrid entsteht durch Erhitzen des Monohydrats über 300°; es konnte jedoch nicht rein dargestellt werden, da es bei dieser Temperatur Glas und Porzellan angreift. Bogorodsky[77]) stellt die Umwandlungspunkte der verschiedenen Hydrate der Haloidsalze des Lithiums in folgender Tabelle zusammen:

	$3H_2O$	$2H_2O$	H_2O
LiCl	−15°	21,5°	98°
LiBr	+3,5°	44°	159°
LiJ	75°	80°	300°

Jedoch muß betont werden, daß die Verhältnisse beim LiJ noch nicht ganz aufgeklärt sind, wie besonders aus der Kritik von Meyerhoffer[19]) hervorgeht.

Die Dichte (des Trihydrats?) beträgt $d_4^{25} = 4{,}063$.[19])

Lithiumjodid ist in Wasser außerordentlich löslich. 100 g des Trihydrats bedürfen bei Zimmertemperatur nur etwa 15 g Wasser zur völligen Lösung. Die Löslichkeit ist nach Kremers folgende[71]):

Temperatur	0°	19°	40°	59°	75°	80°	99°	120°
g LiJ in 100 g H_2O	151	164	179	200	263	433	476	588

Die nach diesen Angaben gezeichnete Löslichkeitskurve steigt zwischen 75° und 80°, entsprechend dem Schmelzpunkte des Trihydrats, steil an. Da jedoch die den einzelnen Werten zugehörigen Bodenkörper nicht ermittelt wurden, sind die Kenntnisse über die Löslichkeit noch unvollständig.

Die Dichte der Lösungen ist u. a. von Kremers gemessen worden. Eine bei 20° gesättigte Lösung hat ein spez. Gewicht von etwa 1,8.

Für die Gefrierpunktserniedrigung fand W. Biltz[51]):

Mol LiJ auf 1000 g H_2O	0,0759	0,2091	0,4204	0,7480
Δ	0,275°	0,771°	2,602°	3,082°

Für die anomal starke Gefrierpunktserniedrigung, besonders der konzentrierteren Lösungen, gilt das gleiche, wie bei LiCl und LiBr.

Die Tension der wäßrigen Lösungen ist für mehrere Temperaturen von Tammann bestimmt worden[19]), während Messungen über die Siedepunktserhöhung des Wassers durch LiJ nicht vorliegen.

Die Werte der Leitfähigkeit wäßriger LiJ-Lösungen sind schon S. 117 angegeben worden.

Die Bildungswärme berechnet sich ganz entsprechend wie beim Chlorid und Bromid in wäßriger Lösung zu:

$$Li + J_{fest} + nH_2O = LiJ_{gel.} + 80{,}1 \text{ Cal}$$

und mit Hilfe der Lösungswärme[73]):

$$LiJ + nH_2O = LiJ_{gel.} + 14{,}9 \text{ Cal}$$

folgt für die Bildungswärme des wasserfreien Salzes aus den Elementen

$$Li + J_{fest} = LiJ + 65{,}2 \text{ Cal.}$$

Von Doppelsalzen des LiJ mit anderen Metalljodiden sind beschrieben worden:

$$HgJ_2 \cdot 2LiJ \cdot 9H_2O$$ [78]

und

$$PbJ_2 \cdot LiJ \cdot 5H_2O.$$ [42]

Von **Polyhaloid**salzen, die bei den Alkalimetallen mit höherem Atomgewicht verhältnismäßig gut beständig sind, ist beim Lithium nur ein einziges, und zwar ein gemischtes dargestellt worden, das **Lithiumjodtetrachlorid,** $LiCl_4J \cdot 4H_2O$. Es wurde von Wells und Wheeler[79]) durch Einwirkung von Jod und Chlor auf eine gesättigte Lösung von LiCl in verdünnter Salzsäure, in Form gelber, zerfließlicher Nadeln erhalten, die zwischen 70 und 80° schmelzen. Ein Kristallwassergehalt ist auch der entsprechenden Na-Verbindung eigen, während die schon seit 70 Jahren bekannte K-Verbindung KCl_4J ohne Wasser kristallisiert.

Lithiumcyanid scheint noch nicht dargestellt worden zu sein. Seine Bildungswärme in wäßriger Lösung bestimmte Varet zu:

$$LiOH_{gel.} + HCN_{gel.} = LiCN_{gel.} + 2{,}925 \text{ Cal.}$$ [80]

Die geringe Neutralisationswärme zeigt, daß die schwache Blausäure großenteils erst während der Neutralisation unter Wärmeabsorption ionisiert wird.

Lithiumrhodanid, LiCNS, wird durch Auflösen von Li_2CO_3 in wäßriger Rhodanwasserstoffsäure und Verdampfen der Lösung in sehr zerfließlichen, auch in Alkohol leicht löslichen Blättern erhalten.[81])

Lithiumoxyd, Li_2O. Lithiumoxyd bildet sich, wenn Lithium im Sauerstoffstrom über 200° erhitzt wird. Das so dargestellte Oxyd ist nicht ganz frei von Peroxyd (und gegebenenfalls von Eisen aus dem Schiffchen). Um reines Li_2O zu gewinnen, erhitzt man reines LiOH oder dessen kristallisiertes Hydrat in einem Platinschiffchen, das sich in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr befindet, in einem Strome sorgfältig gereinigten und getrockneten Wasserstoffs auf 780° (de Forcrand[82]), Dittmar[83])). Bei höherer Temperatur beginnt das Lithiumoxyd sich zu verflüchtigen. Daher bleibt bei starker Erhitzung von Lithiumcarbonat im Vakuum kein Lithiumoxyd zurück, vielmehr geht mit der Abspaltung von CO_2 eine Verflüchtigung von Li_2O nebenher.[84]) Arbeitet man jedoch bei 780 bis 800°, wo der Dissoziationsdruck des Carbonats schon erheblich, der Dampfdruck des Oxyds aber noch nicht merklich ist und sorgt man für Wegschaffung des abgespaltenen CO_2 durch einen Wasserstoffstrom, so gelingt es auch, aus Carbonat reines Oxyd darzustellen (de Forcrand[85])). Auch aus Lithiumnitrat kann durch Schmelzen im Wasserstoffstrome in einem kupfernen Tiegel reines Li_2O hergestellt werden.

Das nach einem dieser Verfahren gewonnene Li_2O bildet eine weiße, nicht kristallisierte Masse, bei der Darstellung aus Hydroxyd von poröser Beschaffenheit, bei der aus Carbonat einer erstarrten Schmelze gleichend. Das spez. Gewicht eines unreinen, aus Li_2CO_3 und Kohle dargestellten Lithiumoxyds wurde bei 15° zu 2,102 bestimmt.[86]) Lithiumoxyd wird weder durch Wasserstoff noch durch Kohle oder Kohlenoxyd reduziert, und das geschmolzene Oxyd greift Platin auch bei Rotglut nicht an. Es löst sich langsam unter Wärmeentwicklung in Wasser und bildet eine stark alkalische Lösung (s. bei Lithiumhydroxyd).

Für die dabei auftretende Wärmetönung fand de Forcrand[30]):

$$Li_2O + n H_2O_{(4 Lit.)} = 2 LiOH_{gel.} + 31,20 \text{ Cal.}$$

Daraus in Verbindung mit der Reaktionswärme bei der Auflösung von metallischem Li in Wasser berechnet sich die Bildungswärme:

$$2Li + O = Li_2O + 143,3 \text{ Cal.}$$

Der hohe Wert der Bildungswärme des Oxyds entspricht seiner großen Beständigkeit.

Lithiumhydroxyd (Lithion), LiOH, wird in wäßriger Lösung durch Einwirkung des Metalls auf Wasser oder durch Lösen des Oxyds in Wasser oder durch Versetzen einer Lösung von Lithiumsulfat mit Barytwasser gewonnen. Das zur Darstellung von Natrium- und Kaliumhydroxyd übliche Verfahren der Behandlung der Lösung des Carbonats mit Kalk ist hier wegen der Schwerlöslichkeit des Lithiumcarbonats weniger angebracht.

Beim Verdunsten der wäßrigen Lösung in kohlensäurefreier Atmosphäre kristallisiert das Hydrat $LiOH \cdot H_2O$ in schönen Kristallen. Dieses verliert beim Erhitzen an der Luft oder in Wasserstoff allmählich das Hydratwasser und geht in LiOH über, das bei 445° unverändert schmilzt.[83, 87]) Daß es bei höherer Erhitzung (auf 780°) zu Li_2O entwässert wird, ist oben gesagt worden.

Lithiumhydroxyd bildet eine weiße, durchsichtige Masse von kristallinischer Bruchfläche. Es ähnelt in seinem Geschmack und seinen Reaktionen dem Natrium- und Kaliumhydroxyd. Es ist wenig hygroskopisch, löst sich aber unter Wärmeentwicklung in Wasser. Die Löslichkeit des Hydrats verändert sich nur wenig mit der Temperatur, sie ist von Dittmar[83]) und Pickering[88]) bestimmt worden. Nach ersterem kann der Gehalt einer bei t° an $LiOH \cdot H_2O$ gesättigten Lösung zwischen 0° und 100° durch die Interpolationsformel ausgedrückt werden (y = Gewichtsprozente Li_2O)

$$y = 6,6750 + 0,00346\, t + 0,0003\, t^2.$$

Die Löslichkeitswerte von Pickering weichen nur wenig hiervon ab. Der kryohydratische Punkt liegt bei etwa −18° und die Löslichkeit steigt von hier bis zu +30° nur von etwa 12,6 bis auf 13,0 g LiOH in 100 g Wasser.

Ein aus alkoholischer Lösung dargestelltes Hydrat von der angeblichen Zusammensetzung $2LiOH \cdot H_2O$ ist in seiner Individualität keineswegs sichergestellt.[89])

Gefrierpunkte wäßriger Lithionlösungen sind von Raoult[90]), Arrhenius[91]) und Pickering[88]) gemessen worden. Die Messungen von Arrhenius ergeben für eine 0,127 n LiOH-Lösung bereits das halbe Molargewicht, also völlige Dissoziation. Zu etwas geringeren Graden der elektrolytischen Dissoziation führen die allerdings nur sehr spärlich vorliegenden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit.[19]) Auch aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Essigester durch verdünnte Lithionlösung[92]) ergibt sich, daß deren OH'-Konzentration etwa ebenso groß ist, wie die äquivalenter Natron- oder Kalilösungen. Endlich geht auch aus der Neutralisationswärme beim Vermischen verdünnter Lithionlösung mit verdünnter Salzsäure, die von Thomsen zu 13,85 Cal bestimmt wurde, hervor, daß diese Reaktion im wesentlichen nur in der Vereinigung von $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen zu Wasser besteht (Wärmetönung etwa 13,70 Cal), daß also die verdünnte Lithionlösung sehr weitgehend dissoziiert ist.

Alle genannten Eigenschaften charakterisieren LiOH als eine starke Base.

Tammann[19]) hat die Dampfdruckerniedrigung von Wasser durch gelöstes Lithiumhydroxyd bei 100^0 gemessen:

Mol LiOH p. kg H_2O	0,5	1,0	2,0
Dampfdruckerniedrigung in mm Hg	15,9	37,4	78,1

Die Bildungswärme einer verdünnten Lösung von Lithiumhydroxyd beträgt[30, 34]):

$$Li + nH_2O = LiOH \text{ (in verd. Lsg.)} + H + 53{,}2 \text{ Cal}$$

oder:

$$Li + O + H + nH_2O = LiOH_{gel.} + 121{,}8 \text{ Cal.}$$

Nach Abzug der Lösungswärme von LiOH, + 4,5 Cal, ergibt sich dann für die Bildung aus den Elementen:

$$Li + O + H = LiOH + 117{,}3 \text{ Cal.}$$

Die Hydratationswärme von Li_2O berechnet sich aus der Differenz der Lösungswärmen von Li_2O und LiOH zu:

$$Li_2O + H_2O \text{ (flüss.)} = 2LiOH \text{ (fest)} + 22{,}3 \text{ Cal.}$$

Die positive Wärmetönung bei der Auflösung von Lithiumhydroxyd würde nach bekannten thermodynamischen Grundsätzen verlangen, daß seine Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt. Wenn oben angegeben wurde, daß die Löslichkeit einen sehr geringen, positiven Temperaturkoeffizienten hat, so ist zu berücksichtigen, daß sich die Löslichkeitswerte auf das Hydrat $LiOH \cdot H_2O$ als Bodenkörper beziehen, das seinerseits danach eine geringe negative Lösungswärme aufweisen muß. Die positive Wärmetönung bei der Auflösung von LiOH ist also als Hydratationswärme anzusehen.

Lithiumperoxyd, Li_2O_2, bildet sich bei der Verbrennung von Lithium in Sauerstoff nur in sehr geringem Maße (darin unterscheidet sich Lithium von Natrium). Dagegen kann es in analoger Weise wie die Peroxyde der alkalischen Erden dargestellt werden. Man läßt Wasserstoffperoxyd auf eine Lösung von Lithiumhydroxyd einwirken und erhält durch Zusatz von Alkohol ein kristallinisches Produkt von der annähernden Zusammensetzung $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, das durch langes Trocknen über Phosphorpentoxyd in praktisch reines Li_2O_2 übergeführt wird.[31]) Die Bildungswärme des Li_2O_2 berechnet sich[30]) für die Bildung aus dem Oxyd zu:

$$Li_2O + O = Li_2O_2 + 9{,}33 \text{ Cal}$$

und für die Bildung aus den Elementen

$$Li_2 + O_2 = Li_2O_2 + 152{,}65 \text{ Cal.}$$

In der geringen Wärmetönung bei der Bildung des Peroxyds aus dem Oxyd ist das Lithium — im Gegensatz zu den übrigen Alkalimetallen — wieder den Erdalkalimetallen vergleichbar (s. oben S. 119).

Lithiumsulfid, Li_2S, entsteht als amorphe gelbe Masse durch unmittelbare Vereinigung der Elemente oder durch Reduktion des Sulfats mittels Kohle. Mourlot[93]) hat es im kristallisierten Zustande erhalten, indem er im elektrischen Ofen amorphes Sulfid umschmolz oder LiSH oder ein Gemenge von Li_2SO_4 und Kohle erhitzte. Es bildet kleine durchsichtige Würfel von der Dichte 1,63—1,7. In Wasser löst es sich gleich den übrigen Alkalisulfiden unter Hydrolyse

$$Li_2S + H_2O \rightleftarrows LiSH + LiOH.$$

Auch in Alkohol ist es löslich. Aus der wäßrigen Lösung des Sulfids sollen durch Eindunsten hygroskopische Kristalle des Hydrosulfids LiSH erhältlich sein.

Für die Wärmetönung läßt sich nur ein Wert für die wäßrige Lösung berechnen: $Li + S_{rhomb.} + H + nH_2O = LiSH_{gel.} + 68,3$ Cal.

Lithiumpolysulfide entstehen beim Schmelzen von LiOH mit S. Aus der amorphen, gelben Schmelze, die der Schwefelleber analog ist, sind bestimmte Individuen nicht isoliert worden. Das Disulfid soll sich nach Berzelius aus der Lösung des Monosulfids an der Luft in wasserhaltigen, säulenförmigen Kristallen, $Li_2S_2 \cdot nH_2O$, absetzen.

Lithiumselenid, Li_2Se, soll in reinem, wasserfreiem Zustande durch Erhitzen von Lithiumselenat im Wasserstoffstrome als sehr zersetzliche Schmelze gewonnen werden.[94]) Durch Einwirkung von Selenwasserstoff unter Luftabschluß (in einer N_2-Atmosphäre) auf konzentrierte LiOH-Lösung erhielt Fabre[95]) kleine farblose Kristalle eines Hydrats von der Zusammensetzung $Li_2Se \cdot 9H_2O$, die unter Luftabschluß isoliert und getrocknet werden müssen. Sie sind in Wasser leicht löslich; an der Luft zersetzt sich die Lösung, wie die aller Selenide, rasch unter Rotfärbung und Abscheidung von Selen. Das Kristallwasser wird bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum nicht abgegeben.

Die Bildungswärme berechnete Fabre aus folgenden Bestimmungen:

$$H_2Se_{gasf.} + 2LiOH_{gel.} = Li_2Se_{gel.} + 16,9 \text{ Cal},$$
$$Li_2Se \cdot 9H_2O + nH_2O = Li_2Se_{gel.} - 12,2 \text{ Cal},$$
$$Li_2Se_{wasserfrei} + nH_2O = Li_2Se_{gel.} + 10,7 \text{ Cal}.$$

Daraus ergibt sich für die Hydratationswärme:

$$Li_2Se + 9H_2O = Li_2Se \cdot 9H_2O + 22,9 \text{ Cal}$$

und für die Bildungswärme aus den Elementen nach den neueren Daten:

$$2Li + Se_{krist.} = Li_2Se + 88,1 \text{ Cal}.$$

Lithiumnitrid, Li_3N. Lithium und Stickstoff verbinden sich bei dunkler Rotglut unter Feuererscheinung, indem sich Lithiumnitrid, Li_3N, bildet. Zur Darstellung dieser Verbindung wird am besten Lithium in einem eisernen Schiffchen in einem langsamen Stickstoffstrom erwärmt; doch enthält das Produkt stets noch etwas Eisen, wahrscheinlich in Form von Eisennitrid, und etwas unverbundenes Li.

Die Lebhaftigkeit, mit der Li Stickstoff absorbiert, macht es zur Isolierung von Argon geeignet.[96]) In nicht ganz trockener Luft bildet das Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur Nitrid neben LiOH. Das so erhaltene Nitrid ist ein rotbraunes Pulver, das beim Reiben unter Funkensprühen verbrennt.[97])

Lithiumnitrid reagiert mit Wasser unter Bildung von Lithiumhydroxyd und Ammoniak:

$$Li_3N + 3H_2O = 3LiOH + NH_3.$$

Durch Erhitzen im Wasserstoffstrome wird Li_3N zersetzt, und es bildet sich Lithiumhydrid, während umgekehrt dieses im Stickstoffstrome bei hoher Temperatur in Nitrid übergeführt wird.

Erhitzt man Lithiumnitrid mit Metallchloriden, so findet eine doppelte Umsetzung statt; es bildet sich Lithiumchlorid und das Nitrid des betreffenden Metalls, deshalb schlug Guntz diese Reaktion zur Darstellung von Metallnitriden vor.[98])

Die Bildungswärme des Lithiumnitrids wurde von Guntz bestimmt[99]):

$$3Li + N = Li_3N + 49,5 \text{ Cal}.$$

Lithiumamid, $LiNH_2$, bildet sich beim Überleiten von trockenem Ammoniak über geschmolzenes Li. Um die anfangs sehr heftige Reaktion:

$$Li + NH_3 = LiNH_2 + H$$

zu Ende zu führen, muß man die Temperatur über dem Schmelzpunkt des

Amids (380—400°) halten. Man erhält dann eine schön kristallinische, weiße Masse.

Lithiumamid ist weniger zersetzlich als die entsprechenden Na- und K-Verbindungen; an der Luft zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, rascher beim Erhitzen, jedoch ohne zu entflammen; in kaltem Wasser löst es sich langsam, heftiger in heißem zu LiOH und NH_3. Beim Erhitzen im Glasrohr sublimiert es z. T., während der Rückstand das Glas angreift. Auch mit organischen Verbindungen reagiert $LiNH_2$ ähnlich wie $NaNH_2$ und KNH_2, nur weniger stark (Titherley[100])).

„Lithiumammonium“, $LiNH_3$(?). Wie die anderen Alkalimetalle und wie Ca löst sich auch Li in flüssigem Ammoniak zu einer tiefblauen Lösung auf, die man auch mit gasförmigem NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur erhalten kann. Ob man es hier mit einer einfachen Lösung des Metalls oder mit einer solchen bestimmter Verbindungen, wie $LiNH_3$ oder $Li(NH_3)_3$, zu tun hat, ist noch ungewiß. Vergl. darüber Bd. III, 3, S. 80 (woselbst auch Literaturangaben zu finden sind). Bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 65—80°, zerfällt Lithiumammonium in Wasserstoff und $LiNH_2$ in glänzenden, durchsichtigen Kristallen. Durch die Einwirkung von C_2H_2 auf Lithiumammonium entsteht $LiHC_2 \cdot NH_3$ (s. S. 136) (Moissan[101])).

Auch mit Methylamin bildet Li eine tiefblaue Lösung, Lithiummonomethylammonium, von deren Natur das gleiche gilt wie beim Lithiumammonium.[101])

Stickstofflithium, LiN_3, wird durch Neutralisation von Lithion mit Stickstoffwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung an der Luft in farblosen glänzenden Nadeln des Hydrats $LiN_3 \cdot H_2O$ erhalten. Es ist hygroskopisch, auch in Alkohol löslich und gibt bei gelinder Wärme sein Kristallwasser ab, um sich bei weiterer Erhitzung zu zersetzen.[102])

Lithiumphosphid entsteht nach Troost durch direkte Vereinigung der beiden Elemente. Über die Natur der Verbindung ist nur bekannt, daß sie mit Wasser selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff liefert.

Lithiumarsenid, Li_3As, entsteht durch Reduktion von Lithiumarsenat mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen (Lebeau[103])) als kristallinische, dunkelbraune, in dünnen Schichten durchscheinende Masse von großer Reaktionsfähigkeit.

Lithiumantimonid, Li_3Sb, kann zwar durch unmittelbare Vereinigung der Elemente beim Schmelzen im Vakuum erhalten werden, doch ist die Reaktion sehr heftig. Vorteilhafter wird es durch Elektrolyse eines Gemisches von geschmolzenem LiCl und KCl mit einer Graphitanode und einer mit Antimon überzogenen Eisenkathode dargestellt (Lebeau[104])). Auch in flüssigem NH_3 gelöst verbindet sich Li sehr leicht mit Antimon zu derselben Verbindung Li_3Sb.[105])

Das elektrolytisch gewonnene Antimonid ist kristallinisch, schiefergrau, hat eine Dichte von etwa 3,2 bei 17° und einen Schmelzpunkt von über 950°. Es ist von außerordentlicher Reaktionsfähigkeit.

Lithiumcarbid, Li_2C_2, wurde zuerst von Moissan[106]) im elektrischen Ofen aus Lithiumcarbonat und Kohle gewonnen: $Li_2CO_3 + 4C = Li_2C_2 + 3CO$. Es entsteht jedoch auch durch unmittelbare Vereinigung der beiden Elemente (Guntz[107])), wobei man sowohl amorphe Kohle, wie auch Graphit oder Diamant anwenden kann. Das mit Kohle gemischte Metall wird in einem eisernen Schiffchen in einem schwer schmelzbaren Glasrohr, das sich seinerseits in einem

Porzellanrohr befindet, im Vakuum auf dunkle Rotglut erhitzt. Diese Maßregeln sind notwendig, weil das geschmolzene Li fast alle Gase (außer Argon) absorbiert, anderseits Li-Dämpfe Porzellan angreifen. Ebenso bildet sich z. T. Li_2C_2 bei der Einwirkung von CO oder CO_2 auf Li, während C_2H_4 und C_2H_2 unter bestimmten Bedingungen völlig von Li absorbiert werden, indem Li_2C_2 im Gemenge mit LiH entsteht.[107]) Dagegen ist reines CH_4 bei dunkler Rotglut ohne Einwirkung auf Li.

Li_2C_2 bildet eine durchscheinende, weiße bis graue, kristallinische Masse von der Dichte 1,65 bei 18°. In lebhafter Rotglut zersetzt es sich völlig in seine Elemente, so daß die Temperatur bei seiner Darstellung nicht zu hoch getrieben werden darf. Es ist dasjenige kristallinische Carbid, welches dem Gewichte nach den meisten Kohlenstoff enthält (63 Proz.) und ist ein sehr starkes Reduktionsmittel. Mit F und Cl entflammt es in der Kälte, in den Dämpfen von Br, J, P bei geringer Erwärmung, in O, S, Se unterhalb dunkler Rotglut. Wasser wird schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch, bei 100° stürmisch unter Entwicklung von Acetylen zersetzt:

$$C_2Li_2 + H_2O = C_2H_2 + 2\,LiOH.$$

Diese Reaktion entwickelt bei 17° 37,1 Cal.[107]) Daraus berechnet sich die Bildungswärme:

$$2\,C_{Diamant} + 2\,Li = Li_2C_2 + 11{,}3\ Cal.$$

Während Li_2C_2 als das sekundäre Acetylid des Li bezeichnet werden kann, ist das primäre Acetylid, $LiHC_2$, nicht bekannt; an seiner Stelle erhielt Moissan[108]) ein Ammoniakadditionsprodukt, als er Acetylengas bei —40° bis —80° in eine ammoniakalische Lithiumammoniumlösung leitete. Diese Verbindung, $LiHC_2 \cdot NH_3$, bildet durchsichtige rhomboedrische Kristalle und ist äußerst zersetzlich. Bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt es zu C_2H_2, NH_3 und feinverteiltem Li_2C_2. Mit Wasser reagiert es unter Erglühen, in Cl_2, SO_2, CO_2 fängt es Feuer.

Lithiumsilicid, Li_6Si_2, wurde von Moissan[109]) durch unmittelbare Vereinigung der Elemente dargestellt, die in einem Nickelschiffchen im Vakuum erhitzt wurden. Das überschüssige Lithiummetall wird durch Erhitzen auf 400—500° abdestilliert und es hinterbleibt reines Silicid, das erst gegen 600° dissoziiert. Es ist kristallinisch, dunkelviolett, hat die Dichte 1,12 und ist sehr hygroskopisch. Es reagiert heftig mit fast allen Elementen und Verbindungen, selbst gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich wie K gegen Wasser, wobei die Schwefelsäure zu H_2S und S reduziert wird. Mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure entwickelt es selbstentzündliches Silicoäthan, Si_2H_6, als dessen Derivat es anzusehen ist. Da dieses Gas durch Alkali zerstört wird, so entwickelt das Silicid mit Wasser oder verdünnter Salzsäure Gemenge von H_2 und Si_2H_6.

Lithiumhypochlorit. Durch Einwirkung von Chlorgas auf Lithiumhydroxyd sind chlorkalkähnliche Massen erhalten worden, in denen man die Anwesenheit von LiOCl annehmen muß.[110, 111]) Natürlich entsteht es auch in wäßriger Lösung bei der Einwirkung von Chlor auf Lithionlauge, ebenso wie die Hypochlorite der übrigen Alkalimetalle, wandelt sich aber gleich diesen in Lösung von selbst in die nächstniedere und nächsthöhere Oxydationsstufe um: $3\,LiOCl \longrightarrow 2\,LiCl + LiClO_3$.

Lithiumchlorat, $LiClO_3$, wird in wäßriger Lösung durch doppelte Umsetzung von Li_2SO_4 und $BaClO_3$ oder durch Neutralisation von Chlorsäure mit Li_2CO_3 erhalten und kristallisiert beim Verdunsten der Lösung

über Schwefelsäure in sehr zerfließlichen, auch in Alkohol leicht löslichen Nadeln des Halbhydrats: $2LiClO_3 \cdot H_2O$. Beim Erhitzen dieses Hydrats wurden von Potilitzin[112]) folgende Umwandlungen beobachtet: bei 50° Schmelzpunkt, bei 90° (im trockenen Luftstrom) Umwandlung in das Anhydrid $LiClO_3$, bei 124° Schmelzpunkt des Anhydrids, zwischen 90 und 124° Umwandlungspunkt zweier fester Modifikationen von $LiClO_3$, der beim Abkühlen durch Freiwerden von Wärme und Trübung der Kristalle merklich wird; von etwa 270° an beginnende Zersetzung, deren Geschwindigkeit mit der Temperatur rasch ansteigt, und zwar gehen nebeneinander einfache Sauerstoffentwicklung und Zerfall in die nächstniedere und nächsthöhere Oxydationsstufe:

$$\begin{cases} 2LiClO_3 = 2LiCl + 3O_2 \\ 4LiClO_3 = LiCl + 3LiClO_4. \end{cases}$$

Mit den Angaben Potilitzins stimmt nicht überein die Beobachtung von Mylius und Funk, daß bei 18° der stabile Bodenkörper neben wäßriger Lösung das Anhydrid $LiClO_3$ sei.[36]) Auch Retgers[113]) nimmt auf Grund allerdings nur qualitativer Beobachtungen an, daß die bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisierenden Nadeln wasserfreies $LiClO_3$ darstellen.

$LiClO_3$ ist außerordentlich löslich. Die bei 18° gesättigte Lösung hat die Dichte 1,815 und enthält 313,5 g $LiClO_3$ auf 100 g Wasser, d. h. 1 Mol $LiClO_3$ braucht nur 1,6 Mol H_2O zur Lösung, eine Löslichkeit, die bei 18° wohl von keinem anderen anorganischen Salz erreicht wird! Auch in Alkohol ist das Salz leicht löslich. Die elektrische Leitfähigkeit wäßriger $LiClO_3$-Lösungen ist schon S. 117 mitgeteilt worden.

Lithiumperchlorat, $LiClO_4$, wird durch Sättigen der käuflichen Überchlorsäure mit Li_2CO_3, Abdampfen, Auslaugen mit Alkohol und Kristallisation der alkoholischen Lösung erhalten. Aus Wasser umkristallisiert, stellt es hexagonale Kristalle des Trihydrats $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ dar. Beim Erhitzen desselben beobachtete Potilitzin[112]) folgende Umwandlungen: bei 95° Schmelzpunkt, bei 98—100° Übergang in $LiClO_4 \cdot H_2O$, zwischen 130 und 150° Übergang in $LiClO_4$, bei 236° Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes, von 380° an Zersetzung zunächst in $LiClO_3$ und LiCl unter Sauerstoffabgabe, deren Geschwindigkeit rasch zunimmt. Das Maximum der O_2-Entwicklung tritt bei etwa 368° ein, wenn $LiClO_4 : LiClO_3$ sich etwa wie 1:3 verhalten. Über die elektrische Leitfähigkeit von $LiClO_4$-Lösungen siehe S. 117.

Lithiumbromat, $LiBrO_3$, wird auf entsprechende Weise wie $LiClO_3$ dargestellt. Es kristallisiert aus seiner wäßrigen Lösung entweder wasserfrei oder als Hydrat $LiBrO_3 \cdot H_2O$.[114]) Seine Löslichkeit beträgt nach Mylius und Funk[36]) bei 18° 153,7 g $LiBrO_3$ auf 100 g Wasser, wobei das wasserfreie Salz Bodenkörper sein soll.

Lithiumjodat, $LiJO_3$, wird durch Neutralisation von Jodsäure mit Li_2CO_3 oder LiOH und Kristallisierenlassen der Lösung in perlmutterglänzenden, sehr zerfließlichen Kristallen erhalten, die nach älteren Angaben dem Halbhydrat $2LiJO_3 \cdot H_2O$ entsprechen, nach Mylius und Funk[36]) aber wasserfrei sein sollen. Seine Löslichkeit bei 18° beträgt 80,3 g $LiJO_3$ auf 100 g Wasser.[36]) Die Leitfähigkeit seiner wäßrigen Lösungen ist von Kohlrausch bei 18° gemessen worden (m = Mol/lit, Λ = molek. Leitfähigkeit)

m:	1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Λ:	31,21	38,98	46,88	51,50	55,26	59,05	61,23	62,89

m:	0,002	0,001	0,0005	0,0002	0,0001
Λ:	64,43	65,27	65,87	66,43	66,66

Lithiumperjodate. Durch völlige Neutralisation wäßriger Überjodsäure mit Li_2CO_3, erhält man Kristalle, die wahrscheinlich das Orthoperjodat, Li_5JO_6, darstellen, bei unvollständiger Neutralisation dagegen ein weniger basisches Salz einer komplexen Diperjodsäure: $Li_4J_2O_9 \cdot 3H_2O$, das erst bei 200° Wasser abgibt (vielleicht $Li_2H_3JO_6$). Wird seine wäßrige Lösung mit weiterer Überjodsäure vermischt, so bildet sich endlich das schwerlösliche Metaperjodat $LiJO_4$. Seine Lösung reagiert sauer, was auf ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Perjodat-Anionen zurückgeführt werden muß, etwa:

$$2JO_4' + H_2O \rightleftarrows J_2O_9'''' + 2H^{\cdot}.$$

Lithiumsulfit, Li_2SO_3, entsteht bei der Einwirkung schwefliger Säure auf in Wasser suspendiertes Li_2CO_3 [115]) und kann aus der wäßrigen Lösung entweder durch Eindunsten auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure oder durch Fällung mittels Alkohol gewonnen werden. Dabei kristallisiert, unabhängig von der Temperatur, das Monohydrat $Li_2SO_3 \cdot H_2O$, während aus stark saurer Lösung durch Alkohol oder Äther das Dihydrat $Li_2SO_3 \cdot 2H_2O$ gefällt wird.

Das Salz ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich, an der Luft oxydiert es sich. Beim Erhitzen verliert es das Kristallwasser und schmilzt in dunkler Rotglut, wobei eine teilweise Zersetzung in die höhere und niedere Oxydationsstufe, Sulfat + Sulfid, einzutreten scheint.

Mit den Sulfiten der anderen Alkalien bildet Lithiumsulfit Doppelsalze, von denen dargestellt worden sind [115]):

$$Li_2SO_3 \cdot K_2SO_3 \cdot H_2O \text{ und } 6Li_2SO_3 . Na_2SO_3 \cdot 8H_2O.$$

Lithiumthiosulfat, $Li_2S_2O_3$, wurde durch Umsetzung zwischen Li_2SO_4 und BaS_2O_3 und Eindunsten der Lösung in großen zerfließlichen, auch in absolutem Alkohol löslichen Nadeln von der Zusammensetzung $Li_2S_2O_3 \cdot 3H_2O$ erhalten. Beim Erhitzen verlieren sie erst Kristallwasser, dann Schwefel und hinterlassen ein Gemenge von Sulfat und Sulfid. [116])

Lithiumdithionat, $Li_2S_2O_6$, entsteht durch Umsetzung zwischen Li_2SO_4 und BaS_2O_6 und kristallisiert beim Verdunsten seiner Lösung in sehr zerfließlichen Kristallen des Trihydrats, $Li_2S_2O_6 \cdot 3H_2O$, die angeblich mit dem Na-Salz isomorph sein sollen(?). Ihre Dichte beträgt 2,158. Auf dem Wasserbade verlieren sie Kristallwasser, beim Glühen hinterlassen sie Li_2SO_4.

Die Tensionsverminderung des Wassers bei 100° durch gelöstes $Li_2S_2O_6$ ist von Tammann gemessen worden. [19])

Lithiumsulfat, Li_2SO_4, wird durch Neutralisation von Schwefelsäure mit reinem Lithiumcarbonat dargestellt. Läßt man die Lösung langsam verdunsten, so scheiden sich dünne monokline Tafeln des Hydrats $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ ab. Ihre Kristallform ist von H. Traube [117]) bestimmt worden.

Hält man jedoch eine konzentrierte Lösung fortwährend im Kochen, so scheidet sich ein anderes Salz in lebhaft polarisierenden Nadeln ab. Retgers, der dies beobachtete, hält diese Nadeln (ohne Analyse) für das wasserfreie Li_2SO_4, besonders weil sie in ihren optischen Eigenschaften mit dem geglühten und mit dem geschmolzenen und wieder erstarrten Salze übereinstimmen. [118]) Das Kristallsystem des Anhydrids soll rhombisch sein. Die älteren Angaben über wasserfreies Li_2SO_4 sind nicht einwandfrei. Der Schmelzpunkt des Anhydrids wurde von verschiedenen Forschern bestimmt, deren Resultate jedoch voneinander abweichen. Der wahrscheinlichste Wert ist 859° nach Hüttner und Tammann [44]), fast übereinstimmend damit fanden Ramsay und Eumorfopoulos [43]) den Wert 853°. Bei 575° wandelt sich das Salz, wie Hüttner

und Tammann aus dem Gang der Abkühlungskurven feststellen konnten, unter Absorption einer Wärmemenge, die die Schmelzwärme um das Fünffache übertrifft, in eine andere Modifikation um. Die Dichte des Hydrats wird zu 2,02 bis 2,06, die des Anhydrids zu 2,21 und für die der Schmelze bis zu 1000° die Interpolationsformel 1,981 — 0,00039(t — 900°) angegeben.[19])

Lithiumsulfat ist in Wasser leicht löslich; die Löslichkeit ist aber erheblich geringer als die des Nitrats und der Haloidsalze und nimmt im Gegensatz zu diesen Salzen mit steigender Temperatur ab, wie dies ja im allgemeinen bei Stoffen mit positiver Lösungswärme zu erwarten ist. Nur bei sehr tiefen Temperaturen weist die Löslichkeitskurve einen mit steigender Temperatur ansteigenden Ast auf, wie Étard[119]) fand. Die von ihm und Kremers[120]) gefundenen Werte sind von Meyerhoffer[19]) durch graphische Ausgleichung zu folgender Tabelle vereinigt worden, die die Löslichkeit des Bodenkörpers $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ darstellt:

°C:	—20°	0°	20°	40°	60°	80°	100°
g Li_2SO_4 auf 100 g H_2O:	22 1/2	35 1/2	34 1/2	32 1/2	31 1/2	30	29 1/2

Das Maximum der Löslichkeit liegt danach bei etwa —5° und 36 Proz. Über 100° bleibt die Löslichkeit nahezu konstant. Diese Form der Löslichkeitskurve erinnert an die des Gipses, wiederum eine Analogie zwischen Li und Ca.

Daß zwischen Lithiumsulfat und den Sulfaten von Na und K keine Mischkristalle beobachtet werden konnten[67]), ist in diesem Falle schon durch den verschiedenen Hydratationszustand begründet.

Die Dichte wäßriger Li_2SO_4-Lösungen ist oft bestimmt worden, ebenso ihre innere Reibung, dagegen scheinen Messungen über Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung noch nicht angestellt zu sein.

Die Tensionsverminderung des Wassers durch Li_2SO_4 hat Tammann[19]) für verschiedene Temperaturen bestimmt.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde am genauesten von Kohlrausch und Grüneisen[121]) gemessen. Sie fanden bei 18° (v = Liter für 1/2 Li_2SO_4, λ = Äquivalent-Leitfähigkeit in rezipr. Ohm):

v:	0,5	1	2	5	10	20	50	100	1000	2000
λ:	30,7	41,3	50,5	61,0	68,2	74,7	82,2	86,8	96,4	97,9

Da für völlige Dissoziation $\lambda_\infty = l_{Li} + l_{\frac{1}{2}SO_4} = 33{,}4 + 68 = 101{,}4$ zu setzen ist, so ergibt sich, daß eine 0,1-normale Li_2SO_4-Lösung das Salz nur zu 2/3 ionisiert enthält, wie ja im allgemeinen der Dissoziationsgrad ein- und zweiwertiger Salze hinter dem ein- und einwertiger zurückbleibt.

Die Polarisation in Lithiumsulfatlösungen ist von Jahn[122]) gemessen worden; sie betrug je nach der Temperatur und Stromstärke (J):

bei 0°: (3,3298 + 0,37697 log J) Volt
bei 40°: (3,0242 + 0,2922 log J) Volt,

nur wenig verschieden von den entsprechenden Werten für Na_2SO_4. Jahn[123]) hat dann seine Ergebnisse noch einer direkten kalorimetrischen Prüfung unterzogen, indem er den Wärmeverlust der stromliefernden Batterie während der Elektrolyse der Li_2SO_4-Lösung ermittelte:

°C	Stromstärke Amp.	Polarisation	
		aus dem Wärmeverlust	nach der logarithmischen Formel
0°	0,012454	2,65 Volt	2,61 Volt
40°	0,012896	2,45 „	2,47 „

Die Bildungswärme des Lithiumsulfats in verdünnter wäßriger Lösung aus Basis und Säure beträgt:

$$2 LiOH_{gel.} + H_2SO_{4\,gel.} = Li_2SO_{4\,gel.} + 31{,}29 \text{ Cal.}$$

Hieraus, in Verbindung mit der Reaktionswärme zwischen Li und H_2O und mit der Bildungswärme verdünnter Schwefelsäure, ergibt sich

$$2 Li + S + 4 O + n H_2O = Li_2SO_{4\,gel.} + 348{,}2 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme des wasserfreien Li_2SO_4 beträgt nach Thomsen + 6,05, nach Pickering[124]) 6,5 Cal, so daß für die Bildungswärme des wasserfreien Salzes folgt:

$$2 Li + S + 4 O = Li_2SO_4 + 342 \text{ Cal.}$$

Da die Lösungswärme des Hydrats $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ nur + 3,4 Cal beträgt, so berechnet sich die Hydratationswärme nach Thomsen zu

$$Li_2SO_4 + H_2O = Li_2SO_4 \cdot H_2O + 2{,}64 \text{ Cal.}$$

Über saure Lithiumsulfate finden sich in der älteren Literatur einige nicht einwandfreie Angaben. Nach Lescoeur[125]) soll man durch Kristallisation von Li_2SO_4 aus H_2SO_4 bestimmter Konzentration das Salz $LiHSO_4$ erhalten, dessen zerfließliche Kristalle gegen 120° schmelzen.

Während Lithiumsulfat mit den Sulfaten von Na, K und NH_4 keine isomorphen Mischkristalle bildet, existieren eine Reihe von Doppelsalzen. Beschrieben und z. T. in ihrer Kristallform gemessen wurden[67, 117, 118, 126]):

$NaLiSO_4$	$KLiSO_4$	NH_4LiSO_4
$Na_3Li(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$		
$Na_4Li_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$	$K_4Li_2(SO_4)_3$	
$Na_2Li_8(SO_4)_5 \cdot 5 H_2O$	$K_2Li_8(SO_4)_5 \cdot 5 H_2O$	

Lithiumselenit, Li_2SeO_3. Nach Nilson[127]) kristallisiert bei 60° das Hydrat $Li_2SeO_3 \cdot H_2O$ in seidenglänzenden, wenig löslichen Nadeln, die bei 100° die Hälfte ihres Kristallwassers verlieren. Außerdem beschreibt er zwei saure Salze $LiHSeO_3$ und $LiH_3(SeO_3)_2$.

Lithiumselenat, Li_2SeO_4, wurde von Retgers[118]) aus Li_2CO_3 und Selensäure dargestellt. Je nach der Kristallisationstemperatur erhielt er flache monokline Tafeln oder einen feinkristallinischen Filz; die beiden Formen sollen von anologer Zusammensetzung wie die entsprechenden Sulfate und mit diesen isomorph sein[118a]), also $Li_2SeO_4 \cdot H_2O$ (monoklin) und Li_2SeO_4 (rhombisch). Mit K_2SeO_4 bildet es das Doppelsalz $KLiSeO_4$.

Lithiumchromat, Li_2CrO_4, aus Li_2CO_3 und Chromsäure erhalten, bildet als Hydrat ($Li_2CrO_4 \cdot 2 H_2O$) flache, rhombische, lebhaft polarisierende Tafeln. Beim Eindampfen seiner Lösung bei etwa 150° erhält man dünne Nadeln, die wahrscheinlich wasserfrei sind.[118]) Retgers hält sie für isomorph mit dem wasserfreien Li_2SO_4 und Li_2SeO_4; er beschreibt ferner das Doppelsalz $KLiCrO_4$.

Die Löslichkeit des Dihydrats bei 18° entspricht 110,9 g Li_2CrO_4 auf 100 g Wasser und das spezifische Gewicht der gesättigten Lösung ist 1,574 (Mylius und Funk[36])). Die Lösung läßt sich leicht stark unterkühlen. Gegen 185° schmilzt das Hydrat im Kristallwasser. Die Tensionsverminderung des Wassers durch Li_2CrO_4 bei 100° ist von Tammann gemessen worden.[19])

Auch ein Lithiumdichromat ist von Rammelsberg[128]) dargestellt worden. Lithiummanganat scheint nicht existenzfähig zu sein, dagegen beschrieb Mitscherlich das

Lithiumpermanganat, $LiMnO_4$, das wie das Perchlorat 3 Molekeln Kristallwasser enthält und nach Retgers[118]) mit diesem isomorph ist. Die feinen Kristalle sind dunkelviolett, fast undurchsichtig und schwach pleo-

chroitisch. Die elektrische Leitfähigkeit seiner wäßrigen Lösungen ist schon S. 117 angegeben worden.

Lithiumnitrit, $LiNO_2$, soll aus seiner Lösung, die durch Umsetzung von LiCl mit $AgNO_2$ entsteht, in zerfließlichen, auch in Alkohol leichtlöslichen Kristallen von der Zusammensetzung $2 LiNO_2 \cdot H_2O$ kristallisieren. Die wäßrige Lösung reagiert infolge hydrolytischer Abspaltung der schwachen HNO_2 alkalisch.

Lithiumnitrat, $LiNO_3$, wird am besten dargestellt, indem man Salpetersäure auf das reine Carbonat einwirken läßt und die Lösung eindampft, bis

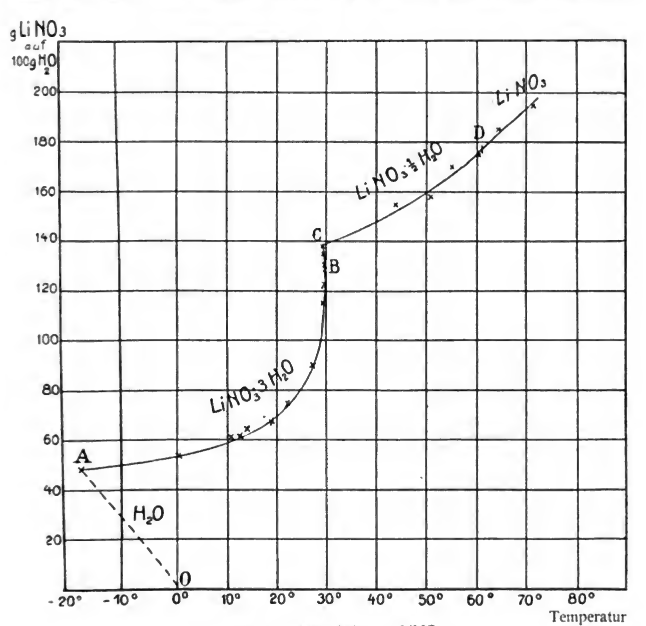


Fig. 2. Löslichkeit von $LiNO_3$.

Kristallisation eintritt. Das Salz ist zerfließlich, sehr leicht in Wasser löslich und bildet gern übersättigte Lösungen. Je nach der Temperatur, bei der man es auskristallisieren läßt, entstehen verschiedene Hydrate, die von Donnan und Burt[129]) untersucht worden sind. Bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich feine zerfließliche Nadeln von der Zusammensetzung $LiNO_3 \cdot 3 H_2O$ ab; oberhalb 30° entsteht das Halbhydrat $2 LiNO_3 \cdot H_2O$, bei 90° das sehr zerfließliche Anhydrid $LiNO_3$.

Für die Löslichkeit des Trihydrats ergeben sich die nachstehenden Werte ($p = g\ LiNO_3$ in 100 g Lösung, $q = g\ LiNO_3$ auf 100 g Wasser):

⁰ C:	0,10⁰	10,50⁰	12,10⁰	13,75⁰	19,05⁰	22,10⁰
p:	34,8	37,9	38,2	39,3	40,4	42,9
q:	53,4	61,0	61,8	64,7	67,8	75,1

Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt die Löslichkeit so stark an, daß zur Gewinnung genauer Werte nicht das gewöhnliche Verfahren benutzt werden konnte. Es wurde vielmehr in einem Gefrierpunktsbestimmungsapparat die zu jedem Erstarrungs-(Kristallisations-)Punkt zugehörige Konzentration der gesättigten Lösung ermittelt. Dabei ergaben sich folgende Werte (Bezeichnung wie oben):

⁰ C:	27,55⁰	29,47⁰	29,78⁰	29,87⁰	29,86⁰	29,64⁰	29,55⁰
p:	47,30	53,67	55,09	56,42	56,68	57,48	58,03
q:	89,8	115,8	122,7	129,5	130,8	135,2	138,2

Wie diese Zahlen und ihre graphische Wiedergabe in Fig. 2 zeigen, steigt in diesem Gebiete mit wachsender Konzentration der Lösung die Kristallisationstemperatur erst schwach an, um dann schwach, aber merklich zu sinken. Bei der Maximaltemperatur, etwa 29,88⁰, ist die Zusammensetzung der Lösung die gleiche wie die des Bodenkörpers ($LiNO_3 : 3\,H_2O = 128 : 100$): dieser Punkt (B in der Figur) ist also der „kongruente Schmelzpunkt" des kristallisierten Hydrats $LiNO_3 \cdot 3\,H_2O$, der naturgemäß sowohl durch Beimengung von Wasser als von $LiNO_3$ erniedrigt wird. Anders ausgedrückt: in der Nähe von 29,88⁰ ist das Trihydrat bei jeder Temperatur mit zwei verschiedenen gesättigten Lösungen im Gleichgewicht, von denen die eine mehr, die andere weniger Wasser enthält als der Bodenkörper. In der Nähe dieser Temperatur liegt aber auch der Umwandlungspunkt des Trihydrats in das nächstniedere Hydrat, $LiNO_3 \cdot {}^1/_2\,H_2O$. Bei 29,6⁰ (Punkt C der Figur) sind also Trihydrat, Halbhydrat und gesättigte Lösung miteinander im Gleichgewicht, wie durch einen Kristallisationsversuch bestätigt wurde. Oberhalb 30⁰ kristallisiert zunächst Halbhydrat, bei noch höheren Temperaturen wasserfreies $LiNO_3$. Die Löslichkeit dieser beiden Formen ist nach Donnan und Burt die folgende:

⁰ C:	43,6⁰	50,5⁰	55,0⁰	60,0⁰	64,2⁰	70,9⁰
p:	60,8	61,3	63,0	63,6	64,9	66,1
q:	155	158	170	175	185	195

Die Löslichkeitskurve zeigt in diesem Gebiete keinen deutlichen Knick, obwohl bei den höchsten Temperaturen $LiNO_3$ Bodenkörper war. Durch dilatometrische Messungen ließ sich aber der Umwandlungspunkt von $LiNO_3 \cdot {}^1/_2\,H_2O$ in $LiNO_3$ feststellen, er liegt bei 61⁰ (Punkt D).

Verfolgt man die Löslichkeit unterhalb 0⁰ rückwärts, so gelangt man bei —17,8⁰ zu dem kryohydratischen Punkte A, bei dem Eis und Trihydrat eutektisch erstarren. Die angedeutete Kurve AO entspricht dann dem Gleichgewicht zwischen Eis und $LiNO_3$-Lösungen.

Als Dichte (wohl des Trihydrats) werden Werte um 2,39 angegeben.

Die Dichte wäßriger $LiNO_3$-Lösungen ist mehrfach gemessen worden.[19])

Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen wäßriger Lösungen zeigen, daß das Salz stark dissoziiert ist.

Ferner zeigt sich auch bei diesem Salze die Erscheinung, daß in den konzentrierteren Lösungen die scheinbare molare Gefrierpunktserniedrigung

stärker ist, als selbst bei völliger Dissoziation zu erwarten wäre, eine weitere Stütze für die Annahme von Hydraten, und zwar wohl kationischen Komplexen in der Lösung. Nach den Messungen von Jones und Getman[49]) sei hier für einige Konzentrationen (m = mol/lit) die beobachtete Gefrierpunktsdepression (Δ) und der Wert Δ/m, der bei völliger Dissoziation etwa 3,7 betragen sollte, wiedergegeben:

m:	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	0,70	0,90
Δ:	0,183°	0,353°	0,722°	1,094°	1,855°	2,663°	3,557°
Δ/m:	3,66	3,53	3,61	3,65	3,71	3,80	3,95

Allerdings erscheint die Abweichung größer, als sie in Wirklichkeit ist, weil die Verfasser die Konzentration auf das Volumen der Lösung beziehen (Arrhenius-Konzentration) anstatt auf das Gewicht des Lösungsmittels (Raoult-Konzentration).

Dieselben Forscher bestimmten auch die elektrische Leitfähigkeit dieser Lösungen bei 0°, für verdünntere Lösungen bei 0° und 25° Jones und Lindsay.[130])

Andere Leitfähigkeitsmessungen wäßriger $LiNO_3$-Lösungen sind bereits S. 117 u. 118 angeführt worden.

Jones und Lindsay[130]) haben auch die Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Gemischen von Wasser mit Methylalkohol und mit Äthylalkohol bei 0° und bei 25° untersucht. Bei großer Verdünnung ist die Leitfähigkeit in reinem Methylalkohol größer als in reinem Wasser, dagegen zeigen Gemische von Wasser und Methylalkohol bezw. Äthylalkohol für alle Konzentrationen des $LiNO_3$ bei etwa 50 Proz. des Alkohols ein ausgesprochenes Minimum der Leitfähigkeit. Während die Autoren ursprünglich meinten, dies durch ein Minimum des Dissoziationsgrades erklären zu können, zeigten Jones und Carroll[131]), daß vielmehr die geringere Ionenbeweglichkeit dafür verantwortlich zu machen ist, da Gemische von Wasser und Alkoholen eine erheblich stärkere Zähigkeit besitzen, als die reinen Lösungsmittel.

Der Siedepunkt einer gesättigten wäßrigen Lösung liegt über 200°.

Die Tensionsverminderung des Wassers durch gelöstes $LiNO_3$ ist bei verschiedenen Temperaturen von Tammann[19]) gemessen worden, neuerdings bei 25° von Lincoln und Klein.[132]) In beiden Fällen ergab sich, daß die relative Dampfdruckerniedrigung mit steigender Konzentration ansteigt, was wiederum durch Hydratbildung in der Lösung erklärt werden muß.

Das Zersetzungspotential einer normalen Lithiumnitratlösung beträgt 2,11 Volt. Die Differenz zwischen den Zersetzungspotentialen der Chloride und Nitrate ist in der Reihe Li, Ca, Sr, Ba praktisch konstant und beträgt etwa 0,25 Volt, während diese Differenz für die Alkalichloride und Nitrate etwa = 0,17 Volt ist.

Die Bildungswärme des $LiNO_3$ in wäßriger Lösung berechnet sich auf den gleichen Grundlagen wie die der Haloidsalze zu:

$$Li + N + 3O + H_2O = LiNO_{3\,gel.} + 116{,}1 \text{ Cal.}$$

Nun beträgt die Lösungswärme:

$$LiNO_3 + n\,H_2O = LiNO_{3\,gel.} + 0{,}3 \text{ Cal.}$$

Daher ergibt sich für die Bildung des wasserfreien Salzes aus den Elementen die Wärmetönung: $Li + N + 3O = LiNO_3 + 115{,}8$ Cal.

Die geringe positive Wärmetönung bei der Auflösung von $LiNO_3$ in Wasser ist zweifellos auf Hydratbildung zu rechnen, so daß sich für

die Lösungswärme des Trihydrats wahrscheinlich ein erheblicher negativer Wert ergibt; dem entspricht das starke Ansteigen seiner Löslichkeit mit der Temperatur.

Die Lösungswärme von $LiNO_3$ in Alkohol beträgt + 4,66 Cal.[66])

Ebensowenig wie bei LiCl gelang es bei $LiNO_3$ isomorphe Mischkristalle mit dem analogen Na-Salz zu erhalten.[67])

Da auch $NaNO_3$ und KNO_3 weder isomorphe Mischungen noch Verbindungen miteinander bilden, so ist das Gemenge

$$LiNO_3,\ NaNO_3,\ KNO_3$$

ein besonders einfacher Fall eines ternären Systems. Es wurde von Carveth[133]) durch Bestimmung der Gefrierpunkte der verschiedensten gemischten Schmelzen untersucht. Von den Ergebnissen sei hier nur hervorgehoben, daß bei etwa 119° ein ternäres eutektisches Gemenge erstarrt, wenn die Schmelze annähernd 56 Proz. KNO_3, 14 Proz. $NaNO_3$ und 30 Proz. $LiNO_3$ enthält. Reines $LiNO_3$ hat nach Carveth den Schmelzpunkt 253°.

Von Salzen der niederen Sauerstoffsäuren des Phosphors sind beschrieben worden:

Lithiumhypophosphit, $LiH_2PO_2 \cdot H_2O$[134]),
Lithiumphosphit, LiH_2PO_3[135]),
Lithiumpyrophosphit, $Li_2H_2P_2O_5$[135]),
Lithiumhypophosphat[136]),

Lithiumorthophosphat, Li_3PO_4, entsteht infolge seiner Schwerlöslichkeit immer beim Kochen von Lösungen, die Li- und Phosphat-Ionen enthalten, als weißer, kristallinischer Niederschlag. Da die Ionen der Orthophosphorsäure H_2PO_4', HPO_4'' und PO_4''' miteinander und mit H·-Ion im Dissoziationsgleichgewicht stehen und das Löslichkeitsprodukt $[Li^{\cdot}]^3 \cdot [PO_4''']$ einen geringen Wert besitzt, so wird eine Fällung bei nicht zu kleinen Konzentrationen zwar auch in sauren Lösungen eintreten, aber nur bis zu einem Gleichgewicht. Fällt man z. B. Lithiumchlorid mit Dinatriumphosphat, Na_2HPO_4, so wird das Gleichgewicht:

$$HPO_4'' \rightleftarrows H^{\cdot} + PO_4''' \qquad [PO_4'''] = k \cdot \frac{[HPO_4'']}{[H^{\cdot}]}$$

infolge Wegfangens der PO_4'''-Ionen durch die Li·-Ionen so lange gestört, bis die PO_4'''-Konzentration zu klein geworden ist, um das Löslichkeitsprodukt zu erreichen. Zur weiteren Fällung müssen dann die vermehrten H·-Ionen beseitigt, d. h. die Lösung wieder neutralisiert werden, wozu man praktisch NaOH verwendet. Bei Benutzung von Carbonaten zur Neutralisation würde der Niederschlag leicht durch Li_2CO_3 verunreinigt. Andrerseits darf man nicht mit NH_3 neutralisieren, weil NH_4-Salze die Löslichkeit von Li_3PO_4, offenbar durch Bildung komplexer Ionen, ganz erheblich steigern. Dagegen empfiehlt sich nach Neutralisation ein Zusatz von Ammoniakwasser, wodurch — wegen weiterer Verringerung der H·-Konzentration — die Löslichkeit von Li_3PO_4 herabgesetzt wird. Nach Mayer[137]) löst sich 1 Teil Li_3PO_4 bei 15° bis 18° in 2539 Teilen Wasser (= 0,0394 in 100) und in 3920 Teilen etwa 1,6 n-Ammoniakwasser (= 0,0255 in 100). Die quantitative Fällung des Li als Phosphat gestaltet sich daher so[138]), daß die mit NaOH schwach alkalisch gemachte Lithiumphosphatlösung zur Trockne gedampft, der Rückstand mit kleinen Mengen NH_3-haltigen Wassers aufgenommen und diese Behandlungsweise mit den Filtraten und Waschwässern mehrfach wiederholt wird.

Der Wassergehalt des Niederschlags soll nach Mayer der Formel $2Li_3PO_4 \cdot H_2O$ entsprechen, während Rammelsberg[139]) angibt, daß das lufttrockene Salz bald nur 1—2 Proz. hygroskopisches Wasser enthalte, bald 3—4 Proz. Kristallwasser, die erst über 100° entweichen. Durch Umkristallisieren aus geschmolzenem LiCl erhielt es de Schulten[140]) in Kristallen von der Dichte $D_{15} = 2,41$, die auch bei Rotglut nicht schmelzen. Nach Carnelley soll der Schmelzpunkt ungefähr bei 857° liegen. Ebenso erhielt Ouvrard[141]) schöne rhombische Kristalle von Li_3PO_4 beim Schmelzen von Lithiumcarbonat mit Kaliumphosphat.

Eine Isomorphie mit Natriumphosphat ist nicht erwiesen, auch die älteren Angaben über Doppelsalze oder isomorphe Mischungen von Li- mit Na- oder NH_4-Phosphat haben sich nicht bestätigt.

Dilithiumhydrophosphat ist nicht erhältlich, doch meint Rammelsberg[139]) manchmal ein Doppelsalz desselben mit Li_3PO_4 von schwankendem Wassergehalt in Händen gehabt zu haben.

Lithiumdihydrophosphat, LiH_2PO_4, entsteht nach Rammelsberg[139]) aus sauren, Li und Phosphorsäure enthaltenden Lösungen nach starkem Eindampfen. Es ist leicht löslich und hygroskopisch; beim Erhitzen auf 200° bis 250° verliert es Wasser (ohne daß sich $Li_2H_2P_2O_7$ isolieren ließe), bei stärkerem Erhitzen gibt es ein klar bleibendes Glas von $LiPO_3$ (s. w. u.).

Aus Lösungen des Dihydrophosphats in Phosphorsäure, die man im Exsikkator bis zum Sirup verdunsten läßt, entstehen bisweilen große, durchsichtige, zerfließliche Kristalle eines sauren Phosphats von der Formel $LiH_2PO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$.

Lithiumpyrophosphat, $Li_4P_2O_7$. Beim Fällen von LiCl mit $Na_4P_2O_7$ entstehen kristallinische Niederschläge, die stets Na-haltig und offenbar Gemenge sind. Die komplizierten Doppelsalzformeln, die ihnen zuerteilt wurden[142]), sind ganz hypothetisch. Wird ein solches Gemenge in Essigsäure gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt, so fällt ein voluminöser, kristallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $Li_4P_2O_7 \cdot 2H_2O$, wovon nach Merling[143]) 1 H_2O bei 100°, das zweite erst beim Schmelzen entweicht, während Rammelsberg[139]) angibt, daß das Salz gegen 200° sein Kristallwasser verliert.

Lithiummetaphosphate, $LiPO_3$. Entsprechend der Vielgestaltigkeit der Metaphosphorsäure und ihrer Salze ist auch das Lithiummetaphosphat in mehreren iso- oder polymeren Formen bekannt.

a) Das glasige, leichtlösliche Lithiummetaphosphat wird durch rasches Entwässern des Lithiumdihydroorthophosphats oder durch Schmelzen der schwerlöslichen Modifikation und rasches Abkühlen als ein in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Glas von der Dichte 2,226 erhalten. Es ist wohl ein Gemenge mehrerer Modifikationen.[139, 143, 144])

b) Das kristallinische, schwerlösliche Lithiummetaphosphat wird durch langsames Erkalten der Schmelze des glasigen oder durch langsames Entwässern des Dihydroorthophosphats oder durch Eindampfen von Lithiumphosphat und überschüssige Phosphorsäure enthaltenden Mutterlaugen anderer Salze in feinen oder gröberen Kristallen erhalten. Es hat die Dichte 2,461, schmilzt bei beginnender Rotglut, ist auch in siedendem Wasser schwer löslich, wird aber von starken Mineralsäuren leicht gelöst.[143, 144])

Nach den interessanten Untersuchungen von Tammann[144]) setzt sich

das kristallinische Lithiummetaphosphat mit den Lösungen von NH_4-, K- und Na-Salzen zu merkwürdigen Doppelsalzen um, nämlich:

$$Li(NH_4)_2 \cdot (PO_3)_3 \cdot 4\,H_2O,$$
$$LiK_2 \cdot (PO_3)_3 \cdot 2\,H_2O,$$
$$LiNa_2 \cdot (PO_3)_3 \cdot [3\,H_2O?].$$

Das letztere Salz wurde nicht kristallinisch, sondern nur als kautschukartige Masse erhalten und wird von Tammann als Salz der Säure $H^{\cdot}_2 \cdot Na_4(PO_3)_6''$ angesehen. Auffallend erscheint aber dabei, daß Na dem anionischen Komplex angehören soll, während das schwächer positive Li die Kationen bildet! Dieser Einwand fällt jedoch weg bei einem anderen von Tammann dargestellten Doppelsalz, bei dem 4 Li-Atome in einen anionischen Komplex eingetreten sind. Es ist dies das Salz $(NH_4)Li_4(PO_3)_5$, das durch Behandlung von $(NH_4 \cdot PO_3)_{10}$ mit LiCl-Lösung oder von $(NH_4 \cdot PO_3)_5$ mit LiBr-Lösung als zähe, harzige, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Masse gewonnen wurde. Es ist ein Salz der einbasischen Tetralithiumpentametaphosphorsäure, $H^{\cdot} \cdot Li_4(PO_3)_5'$. Tammann bewies dies durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung. Das molare Leitvermögen nimmt nämlich mit der Verdünnung nur wenig zu, so, wie es bei binären Salzen zu erwarten ist. Ebenso verhält sich das Ammoniumsalz der entsprechenden Natriummetaphosphorsäure; dagegen nimmt die molare Leitfähigkeit in der Lösung des Salzes $NH_4K_4(PO_3)_5$ mit der Verdünnung viel stärker zu, weil das K vermöge seiner viel größeren Elektroaffinität sich aus dem anionischen Komplex $K_4(PO_3)_5'$ mit steigender Verdünnung mehr und mehr als Kation abspaltet.

Lithiumarsenat, Li_3AsO_4, wurde von Rammelsberg[128]) durch Auflösen von Li_2CO_3 in Arsensäure und Zusatz von NH_3 als kristallwasserhaltiges Pulver von der Zusammensetzung $2\,Li_3AsO_4 \cdot H_2O$ erhalten. Aus geschmolzenem Chlorlithium läßt es sich umkristallisieren und hat dann die Dichte $D_{15} = 3{,}07$.[140])

Eine Lösung dieses Salzes in freier Arsensäure liefert beim Verdunsten durchsichtige, zerfließliche, rhombische Prismen des Lithiumdihydroarsenats, $2(LiH_2AsO_4) \cdot 3\,H_2O$, aus denen durch Wasser wieder das neutrale Salz abgeschieden wird.[128])

Lithiumantimonat, $LiSbO_3 \cdot 3\,H_2O$, wird aus Lithiumsalzlösungen durch Zusatz von Kaliumantimonatlösung sofort in mikroskopischen, hexagonalen Täfelchen gefällt, die beim Glühen alles Wasser verlieren.[145]) Seine Schwerlöslichkeit hat es mit dem entsprechenden Natriumsalz gemein.

Lithiumcarbonat, Li_2CO_3, ist wegen seiner geringen Löslichkeit leicht in reinem Zustande zugänglich und daher meist das Ausgangsmaterial für die Gewinnung reiner Lithiumverbindungen. Es bildet sich immer, wenn $Li^{\cdot}$- und CO_3''-Ion in genügender Konzentration zusammentreffen. Zu seiner Darstellung wird besonders empfohlen, Lithiumsalzlösungen mit Ammoniumcarbonatlösung zu kochen, da die NH_4-Salze sich aus dem Niederschlag leichter auswaschen lassen, als Na- oder K-Salze, doch ist die größere Löslichkeit des Carbonats in $NH_4^{\cdot}$-Lösungen (s. w. u.) zu berücksichtigen. Die Reinigung geschieht entweder nach Stas durch mehrfaches Wiederlösen in HCl und Wiederholen der Fällung, oder indem das in Wasser suspendierte Li_2CO_3 durch einen CO_2-Strom als Hydrocarbonat in Lösung gebracht wird, worauf nach Verjagen der Kohlensäure wieder neutrales Carbonat in kristallinischen Krusten ausfällt.

Li_2CO_3 schmilzt um 700° (695—699° nach Carnelley, 710° nach Le Chatelier, 618° nach Ramsay und Eumorfopoulos); seine Dichte beträgt 2,111, im geschmolzenen Zustande bis gegen 1000° ist $d_t = 1{,}765 - 0{,}00034\ (t - 900^0)$.[19])

Für die Löslichkeit von Li_2CO_3 in Wasser sind von Bewad[116]) folgende Werte ermittelt worden:

°C	0°	10°	20°	50°	75°	100°
g Li_2CO_3 auf 100 g H_2O	1,54	1,41	1,33	1,18	0,87	0,73

Li_2CO_3 ist also nächst dem Phosphat und dem Fluorid das schwerlöslichste Lithiumsalz. Wie alle Salze des schwachen Ions CO_3'' ist auch Li_2CO_3 in wäßriger Lösung teilweise hydrolysiert:

$$CO_3'' + H_2O \rightleftarrows HCO_3' + OH'.$$

Da die Hydrolyse mit der Verdünnung zunimmt, so muß sie bei der Schwerlöslichkeit des Lithiumcarbonats selbst in gesättigten Lösungen erheblich sein. Die Berechnung (unter Annahme völliger Ionisation von Li_2CO_3) mit Hilfe der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure

$$[H^\cdot] \cdot [CO_3''] = 1{,}3 \cdot 10^{-11} \cdot [HCO_3']$$

ergibt, daß bei 18° eine gesättigte Lithiumcarbonatlösung zu mindestens 5 Proz. hydrolysiert ist, daß also je 100 $Li^\cdot$-Ionen neben 95 CO_3''-Ionen 5 HCO_3'- und 5 OH'-Ionen gegenüberstehen. Li_2CO_3-Lösungen reagieren daher stark alkalisch. Außer mit der Verdünnung nimmt die Hydrolyse auch mit der Temperatur stark zu, entsprechend der steigenden Ionisation des Wassers. Mit der Zunahme der HCO_3'-Ionen muß aber dann eine zweite hydrolytische Reaktion merklich werden: $HCO_3' + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH'$, d. h. die Lösung muß freie Kohlensäure enthalten. Da diese z. T. als CO_2 in den Dampfraum übergeht, so wird das hydrolytische und damit das Lösungsgleichgewicht gestört: bei höherer Temperatur ist also die Löslichkeit von Li_2CO_3 nicht eindeutig bestimmt, sie hängt von dem CO_2-Gehalt des Dampfraumes oder von den Bedingungen des Fortschaffens des CO_2 ab. Mit der Phasenregel steht dies nicht im Widerspruch; denn das System $Li_2CO_3 + H_2O$ hat nicht wie andere Salzlösungen zwei unabhängige Bestandteile, sondern, wegen der hydrolytischen Zersetzlichkeit der Lösung, deren drei (z. B. Li_2O, CO_2, H_2O), daher auch bei drei Phasen und gegebener Temperatur noch eine Freiheit. In der Tat fand Bewad[116]), daß sich in siedendem Wasser mit der Dauer des Kochens immer mehr Li_2CO_3 löst, nach einer Viertelstunde 0,80 g auf 100 g H_2O, nach $^1/_2$ Stunde 0,96 g, offenbar wegen des ständigen Entweichens von CO_2, der daraufhin fortschreitenden Hydrolyse des HCO_3'- und CO_3''-Ions und der Nachlieferung von neuen $Li^\cdot$- und CO''_3-Ionen durch Auflösung, bis das Löslichkeitsprodukt wieder erreicht ist.

Außer durch Hydrolyse kann aber auch durch Zusatz freier Kohlensäure die Konzentration des CO_3''-Ions verringert und damit die Löslichkeit von Li_2CO_3 erhöht werden: $CO_3'' + H_2CO_3 = 2HCO_3'$. Darauf beruht die leichte Löslichkeit von Li_2CO_3 in kohlensäurehaltigem Wasser, die auch zur Reinigung des Salzes benutzt wird; denn wird die dabei entstehende Lösung von Lithiumhydrocarbonat sich selbst überlassen oder erwärmt, so entweicht Kohlendioxyd und die obige Reaktion verläuft wieder nach links, bis das Löslichkeitsprodukt von Li_2CO_3 erreicht ist. $Li(HCO_3)_2$ läßt sich in festem Zustande nicht gewinnen.

Außer durch CO_2 wird die Löslichkeit von Li_2CO_3, wie Geffcken[147]) näher untersucht hat, auch durch Salze erhöht. Da der Bodenkörper und somit auch das Produkt $[Li^{\cdot}]^2 \cdot [CO_3'']$ unverändert bleibt, kann die Löslichkeitserhöhung nur darauf beruhen, daß $Li^{\cdot}$ oder CO_3'' mit den zugesetzten Ionen teilweise zu undissoziierten Molekeln oder komplexen Ionen zusammentreten. Bei Zusatz von NaCl oder KCl ist das nur in geringem Maße der Fall und daher die Löslichkeitserhöhung unerheblich, weil LiCl stark dissoziiert, stärker bei zweiwertigen Ionen, durch Na_2SO_4 und K_2SO_4, da sich dann beträchtliche Mengen Li_2SO_4 bilden; am auffallendsten ist aber die Löslichkeitssteigerung durch NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$, offenbar weil hier komplexe Ionen wie $Li(NH_3)_n^{\cdot}$ und vielleicht auch Carbamat, NH_2CO_2', gebildet werden. Man erinnert sich, daß aus der gleichen Ursache die Fällung von $MgCO_3$ bei Gegenwart von Ammoniumsalzen verhindert wird.

Über die elektrische Leitfähigkeit von Lithiumcarbonatlösungen liegen nur wenige Messungen vor. Kohlrausch fand bei 18°:

$\frac{g\ Li_2CO_3}{100\ g\ Lsg.}$	$\frac{Äquiv.\ ^1/_2 Li_2CO_3}{1\ l\ Lsg.}$	$d_{4°}^{18°}$	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	Λ
0,20	0,0540	1,0006	34,3	63,5
0,63	0,1705	1,0050	88,5	51,9

Da sich Λ_∞ für $^1/_2 Li_2CO_3$ zu etwa 103 berechnet, so ist eine $^1/_{20}$-normale Lösung danach nur zu etwa 60 Proz. dissoziiert, wie ja überhaupt die Dissoziationsgrade 1 + 2wertiger Salze hinter denen 1 + 1wertiger zurückbleiben. Einige andere Messungen von Vicentini[19]) an noch verdünnteren Lösungen sind wegen eines unsicheren Reduktionsfaktors nicht genau vergleichbar, auch ist zu berücksichtigen, daß Leitfähigkeitsmessungen an Carbonatlösungen wegen der Hydrolyse stets etwas unsicher sind, so daß auch der Wert für die Beweglichkeit des CO_3''-Ions noch nicht genau bekannt ist.

Anders als die Carbonate von Na und K gibt trockenes Li_2CO_3 beim Erhitzen leicht Kohlendioxyd ab: $Li_2CO_3 \longrightarrow Li_2O + CO_2$. Vom $CaCO_3$, das derselben Zersetzung unterliegt, unterscheidet sich aber Li_2CO_3 dadurch, daß das entstehende Oxyd von etwa 800° an ebenfalls einen merklichen Dampfdruck besitzt (vergl. S. 131) und sich daher mit verflüchtigt. Lebeau[84]) hat die bei der Zersetzung von Li_2CO_3 in einem elektrisch erhitzten Porzellanrohr auftretenden Gasdrucke zwischen 600° und 1000° gemessen; da sich jedoch dabei das Li_2O vollkommen verflüchtigte (und das Porzellanrohr angriff), so haben die erhaltenen Druckwerte keine greifbare Bedeutung.

Beim Erhitzen von Lithiumcarbonat mit Kohle wird zunächst Li_2O erhalten, während Na_2CO_3 unter diesen Umständen bekanntlich bis zum Metall reduziert wird. Wird jedoch Li_2CO_3 mit einem Überschuß von C im elektrischen Ofen erhitzt, so entsteht Lithiumcarbid (s. S. 135):

$$Li_2CO_3 + 4C = Li_2C_2 + 3CO.$$

Auch in dieser Beziehung gleicht also das Li dem Ca mehr als den Alkalimetallen.

Aus dem Unterschied der Neutralisationswärme von HCl durch Lösungen von LiOH, Li_2CO_3 und $LiHCO_3$ berechnet Muller folgende Reaktionswärmen in verdünnter Lösung[148]):

$$2\,LiOH_{gel.} + CO_{2\,gel.} = Li_2CO_{3\,gel.} + 20{,}4\ Cal,$$
$$2\,LiOH_{gel.} + 2\,CO_{2\,gel.} = 2\,LiHCO_{3\,gel.} + 22{,}1\ Cal.$$

Nach Flückiger[149]) sollen ein oder mehrere basische Carbonate des Lithiums in kristallinischem Zustande bestehen, doch sind weder ihre Zusammensetzung noch ihre Existenzbedingungen bestimmt worden.

Lithium-Kaliumcarbonat. Die Erstarrungskurve der Schmelzen, die aus Li_2CO_3 und K_2CO_3 gemischt sind, zeigt bei einem Gehalte von 50 Molprozent der beiden Gemengteile ein scharfes Maximum, ein Beweis, daß dabei das Doppelsalz $LiK(CO_3)_2$ auskristallisiert (Le Chatelier[150])).

Lithiumformiat, $LiHCO_2$, kristallisiert als Monohydrat $LiHCO_2 \cdot H_2O$ in kleinen Nadeln oder großen rhombischen Prismen, bei höherer Temperatur wasserfrei. Der Umwandlungspunkt des Hydrats in das Anhydrid wurde von Groschuff[151]) zu 94° bestimmt. Das wasserfreie Salz schmilzt nicht, sondern fängt bei etwa 230° an, sich unter Kohleabscheidung zu zersetzen. Das Salz ist leicht löslich, aber nicht so leicht wie das Na- oder das noch löslichere K-Formiat. Die Löslichkeit beträgt[151]):

°C	$\frac{\text{Mol } LiHCO_2}{100 \text{ Mol } H_2O}$	°C	$\frac{\text{Mol } LiHCO_2}{100 \text{ Mol } H_2O}$
—20°	9,28	91°	40,90
0°	11,18	98°	45,99
+18°	13,36	104°	47,11
49,5°	19,14	120°	51,13
74°	28,22		

Die Löslichkeitskurve zeigt um 94° einen deutlichen Knick, weil oberhalb dieser Temperatur das wasserfreie Salz Bodenkörper ist. Die Dichte der bei 18° gesättigten Lösung ist 1,142. Die Siedegrenze liegt bei etwa 122°.

Ein Diformiat, wie es bei Na und K bekannt ist, konnte von Li nicht dargestellt werden. Doch ist das neutrale Salz in wasserfreier Ameisensäure stark löslich (bei 0° 30 Mol: 100 Mol).

Die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Lithiumformiat ist von Ostwald[152]) gemessen worden.

Lithiumacetat, $LiCH_3CO_2$, kristallisiert mit $2H_2O$ (rhombisch) oder mit $1H_2O$ und ist in Wasser sehr leicht löslich. Das elektrische Leitvermögen der wäßrigen Lösungen ist von Ostwald[152]) gemessen worden.

Lithiumdiacetat, $LiCH_3CO_2 \cdot C_2H_4O_2$, kristallisiert wasserfrei (Schmelzpunkt 99°) oder mit $1H_2O$ (Schmelzpunkt 89°) (Lescoeur[125])).

Lithiumoxalat, $Li_2C_2O_4$, Kristallwarzen von der Dichte 2,12 bei 17,5°, in Alkohol unlöslich, in Wasser schwerer löslich als viele andere Li-Salze: bei 17,5° braucht 1 Teil $Li_2C_2O_4$ 15,8 Teile Wasser, bei 100° 16,3 bis 16,4 Teile Wasser zur Lösung. Die Dichte der gesättigten Lösung beträgt bei 17,5° 1,0438 (Stolba[153])).

Lithiumhydrooxalat, $LiHC_2O_4 \cdot H_2O$, kristallisiert in Tafeln, die in kochendem oder heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.[153])

Lithiumtartrate. Bekannt sind nur Salze der d-Weinsäure und zwar $Li_2C_4H_4O_6$, sehr leicht löslich, von der spez. Drehung $[\alpha]_D^{20} = 35{,}84°$ (bei einer Konzentration von 8,305 g Salz in 100 ccm Lösung), und $LiHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$, kleine rhombische Kristalle, $[\alpha]_D^{20} = 27{,}43°$ (bei einer Konzentration von 7,998 g wasserfreies Salz in 100 ccm Lösung), und die Doppelsalze $NaLiC_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ und $TlLiC_4H_4O_6 \cdot H_2O$.

Lithiumurat, $LiC_5H_3N_4O_3$, ist leichter löslich als das entsprechende Na-Salz. 1 Teil braucht bei 20° 367,8, bei 39° 115,8, bei 100° 39 Teile Wasser zur Lösung.[154]) (Vgl. S. 113.)

Lithiumsilicate. Durch Zusammenschmelzen von SiO_2 mit LiCl sind drei kristallisierte Silicate erhalten worden von den Formeln:

$SiO_2 \cdot 2Li_2O$, $SiO_2 \cdot Li_2O$ und $5SiO_2 \cdot Li_2O$.[155])

Ein Silicat von der gleichen Zusammensetzung wie die zweite dieser Verbindungen erhielt Friedel[156]) durch Erhitzen gefällter Kieselsäure mit Lithionlösung in einer Stahlröhre auf etwa 500°. Die rhomboedrischen Kristalle Li_2SiO_3 haben die Dichte $D_{15} = 2,529$ und werden von siedendem Wasser oder verdünnter Salzsäure zerlegt.

Die wäßrigen Lösungen dieser Silicate sind, entsprechend der schwachen Säurenatur der Kieselsäuren, stark hydrolytisch gespalten. Durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung und der elektrischen Leitfähigkeit solcher Lösungen wiesen Kahlenberg und Lincoln[157]) nach, daß schon bei mäßiger Verdünnung die Hydrolyse nahezu vollständig ist, die Lösungen dann also im wesentlichen nur Li·- und OH'-Ionen neben kolloidal gelöster Kieselsäure enthalten.

Lithiumborate. Aus den gemischten Lösungen von kohlensäurefreiem Lithion und Borsäure kristallisieren hexagonale (nach Le Chatelier rhomboedrische) Tafeln von der Zusammensetzung $LiBO_2 \cdot 8H_2O$. $D_{14,7} = 1,397$. Da bis 110° nur 7 Molekeln Wasser entweichen, die letzte erst über 160°, so kann man diese als Konstitutionswasser und das Salz als Orthoborat $LiH_2BO_3 \cdot 7H_2O$ auffassen (Reischle[158])).

Hiermit scheint übereinzustimmen, daß nach Le Chatelier[159]) das Salz den Gefrierpunkt von Wasser verhältnismäßig stark erniedrigt. Er fand für eine Lösung von 0,5 g $LiBO_2 = 0,01$ Mol in 100 g Wasser die Depression 0,5°, während sie selbst bei völliger binärer Dissoziation nur 0,37° betragen dürfte; dagegen würde 0,5° einer nahezu ternären Dissoziation des Orthoborats LiH_2BO_3 entsprechen; doch müßten die Gefrierpunkte wohl noch genauer bestimmt werden, um diesen Schluß zu rechtfertigen. Bei —0,6° liegt der kryohydratische Punkt, bei dem $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ und Eis zu einem eutektischen Gemenge erstarren. Die Löslichkeit steigt mit der Temperatur erst langsam, dann stark an. Le Chatelier fand folgende Werte, ausgedrückt in g $LiBO_2$ auf 100 g H_2O:

—0,6°	0°	1°	15°	27,5°	31,5°	37,5°	43°	45°	47,0°
0,6	0,7	0,85	1,91	3,7	5,28	9,1	14,3	20,0	34,7

Bei 47° schmilzt das Hydrat im Kristallwasser, ohne sich zu zersetzen, zu einer homogenen Flüssigkeit („kongruenter Schmelzpunkt" nach Meyerhoffer); denn die gesättigte Lösung hat bei dieser Temperatur dieselbe Zusammensetzung ($1LiBO_2 : 8H_2O$) wie der Kristall. Von hier an ist die Löslichkeitskurve rückläufig, d. h. bei weiterer Entwässerung der Lösung oder Schmelze sinkt die Kristallisationstemperatur. So ist z. B. eine Flüssigkeit von 51,7 g $LiBO_2$ auf 100 g H_2O bei 41,7° mit den Kristallen $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ im Gleichgewicht. Doch konnte dieser Teil der Kurve wegen zunehmender Zähigkeit der Schmelze nicht genau bestimmt werden. Die Umwandlung des Bodenkörpers in ein niedrigeres Hydrat findet im Gleichgewicht bei 34° statt.

Das anhydrische Lithiummetaborat, $LiBO_2$, bildet sich durch Fällung einer Lösung von Li in absolutem Alkohol mit alkoholischer Borsäure.[158])

Ferner entsteht es beim Schmelzen von Borsäure mit Li_2CO_3 in perlmutterglänzenden, triklinen Blättchen.[159]) Beim Kochen mit Wasser löst es sich auf und gibt bei langsamem Erkalten schöne Kristalle des oben beschriebenen Hydrats.

Die Hydratationswärme bestimmte Le Chatelier zu:

$$LiBO_{2\,fest} + 8H_2O_{fl.} = LiBO_2 \cdot 8H_2O_{fest} + 21{,}7 \text{ Cal},$$

während bei der Lösung des Hydrats Wärme absorbiert wird:

$$LiBO_2 \cdot 8H_2O + nH_2O_{(5\,Lit.)} = LiBO_{2\,gel.} - 14{,}2 \text{ Cal}.$$

Dem entspricht die starke Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur. Die Neutralisationswärme beträgt:

$$BO_2H_{gel.} + LiOH_{gel.} = +9{,}3 \text{ Cal},$$
$$2BO_2H_{gel.} + LiOH_{gel.} = +9{,}8 \text{ Cal}.$$

Das Zurückbleiben der ersteren Wärmetönung hinter dem bei starken Säuren erreichten Werte von 13,7 Cal zeigt, daß die schwache Borsäure zum Teil erst während der Neutralisation unter Wärmeabsorption ionisiert wird. Aus dem geringen Unterschied der Neutralisationswärme bei Anwendung eines Überschusses von Borsäure geht hervor, daß in der verdünnten Lösung Polyboratbildung nur in geringem Umfange stattfinden kann, wie dies auch aus anderen Tatsachen folgt. Ein dem Borax analoges Diborat konnte auf nassem Wege erhalten, aber seiner Leichtlöslichkeit wegen nicht rein isoliert werden.

Durch Schmelzen von Li_2CO_3 mit einem Überschuß von Borsäure und längeres Erhitzen auf 500 bis 600° erhielt Le Chatelier[160]) ein kristallinisches Polyborat der Zusammensetzung $Li_2B_8O_{13}$. Ältere Angaben über verschiedene Lithiumborate scheinen sich nicht auf reine Stoffe zu beziehen.

Literatur.

1) Deutsches Bäderbuch, bearb. unter Mitwirkung d. Kaiserl. Gesundheitsamtes. Leipzig 1907, S. 129.
2) Lockyer, Compt. rend. **86**, 318, 1878.
3) Arfvedson, Schweiggers Journ. **22**, 93; **24**, 214.
4) Bunsen, Lieb. Ann. **94**, 107, 1855.
5) Guntz, Compt. rend. **117**, 732, 1893.
6) Borchers, Z. f. Elektrochem. **1**, 361, 1894; **2**, 39, 1895.
7) Tucker, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 1024, 1902.
8) Ruff und Johannsen, Z. f. Elektrochem. **12**, 186, 1906.
9) v. Laszczynski, Dissert. 1894; Ber. D. chem. Ges. **27**, 2285, 1894; Z. f. Elektrochem. **2**, 55, 1895.
10) v. Laszczynski und v. Gorski, Z. f. Elektrochem. **4**, 290, 1898.
11) Kahlenberg, Journ. of Phys. Chem. **3**, 601, 1899.
12) Patten und Mott, Journ. of Phys. Chem. **8**, 153, 1904.
13) Warren, Chem. News **74**, 6, 1896.
13a) Winkler, Ber. D. chem. Ges. **23**, 46, 1890.
14) Dudley, Amer. Chem. Journ. **14**, 185, 1892.
15) Rydberg, Z. f. physik. Chem. **33**, 353, 1900.
16) Richards, Z. f. physik. Chem. **61**, 77, 1907.
17) Kahlbaum, Z. f. anorg. Chem. **23**, 220, 1900.
18) Regnault, Ann. d. chim. (3) **63**, 11, 1861.
19) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen. 3. Aufl. Berlin, 1905.
20) Ramsay, Journ. Chem. Soc. **55**, 521, 1889; Z. f. phys. Chem. **3**, 359, 1889.
21) Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. **55**, 675, 1889.
22) Abegg und Bodländer, Z. f. anorg. Chem. **20**, 496, 1899.
23) Schlamp, Z. f. phys. Chem. **14**, 273, 1894.
24) Ostwald, Z. f. phys. Chem. **1**, 83, 1887.

25) Franke, Z. f. phys. Chem. **16**, 463, 1895.
26) Kohlrausch und Maltby, Berl. Akad. Ber. 1899, II, 665; Kohlrausch, ebenda 1900, II, 1002.
27) Kohlrausch, Berl. Akad. Ber. 1901, II, 1026; 1902, I, 572.
28) Bredig, Z. f. phys. Chem. **13**, 262, 1894.
29) Vgl. z. B. Haber und Sack, Z. f. Elektrochem. **8**, 245, 1902.
30) de Forcrand, Compt. rend. **145**, 702, 1907.
31) de Forcrand, Compt. rend. **130**, 1465, 1900.
32) Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chem., 2. Aufl. II, S. 42–43.
33) Troost und Hautefeuille, Ann. d. chim. (5) **2**, 279, 1874.
34) Guntz, Compt. rend. **122**, 245; **123**, 694, 1896.
35) Poulenc, Ann. chim. phys. (7) **2**, 22, 1894.
36) Mylius und Funk, Ber. D. chem. Ges. **30**, 1716, 1897.
37) Petersen, Z. f. phys. Chem, **4**, 384, 1889.
38) Stein, Chem.-Ztg. **13**, 357, 1889.
39) Marignac, Ann. d. Mines (5) **15**, 241, 1859.
40) Stolba, Journ. f. prakt. Chem. **91**, 456, 1864; Truchot, Compt. rend. **98**, 1330, 1884.
41) Simon, Journ. f. prakt. Chem. (2) **20**, 371, 1879.
42) Bogorodsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 316, 1893; **26**, 209, 1894.
43) Ramsay und Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360, 1896.
44) Hüttner und Tammann, Z. f. anorg. Chem. **43**, 224, 1905.
45) Kremers, Pogg. Ann. **99**, 47, 443, 1857.
46) Gerlach, Z. f. analyt. Chem. **8**, 281, 1869.
47) Lemoine, Compt. rend. **125**, 603, 1897.
48) Hosking, Phil. Mag. (6) **7**, 469, 1904.
49) Jones und Getman, Z. f. phys. Chem. **46**, 269, 1903.
50) Jahn, Z. f. phys. Chem. **50**, 129, 1905.
51) Biltz, Z. f. phys. Chem. **40**, 184, 1902.
52) Jahn, Z. f. phys. Chem. **37**, 673, 1901.
53) Arrhenius, Z. f. phys. Chem. **1**, 295, 1887.
54) Wagner, Z. f. phys. Chem. **5**, 31, 1890.
55) Abegg, Z. f. phys. Chem. **11**, 251, 1893.
56) Öholm, Z. f. phys. Chem. **50**, 309, 1905; Akad. Abhandl. Helsingfors 1902.
57) Abegg und Riesenfeld, Z. f. phys. Chem. **40**, 84, 1902.
58) Dawson und Mc Crae, Journ. of Chem. Soc. **79**, 493, 1901.
59) Bonnefoi, Ann. d. chim. (7) **23**, 317, 1901.
60) Völlmer, Wied. Ann. **52**, 328, 1894.
61) Coffetti, Gazz. chim. ital. **33**, I, 53, 1903.
62) Andrews und Ende, Z. f. phys. Chem. **17**, 136, 1895.
63) Dutoit und Friderich, Bull. Soc. chim. (3) **19**, 321, 1898.
64) Zanninovich-Tessarin, Z. f. phys. Chem. **19**, 251, 1896.
65) Ley, Z. f. phys. Chem. **22**, 77, 1897.
66) Pickering, Journ. of Chem. Soc. **53**, 865, 1888.
67) Krickmeyer, Z. f. phys. Chem. **21**, 85, 1896.
68) Chassevant, Compt. rend. **113**, 646, 1891.
69) Chassevant, Compt. rend. **115**, 113, 1892.
70) Aloy, Bull. Soc. chim. (3) **21**, 264, 1899.
71) Kremers, Pogg. Ann. **103**, 57; **104**, 133; **105**, 360, 1858.
72) Wegner, Dissert. Berlin 1889.
73) Bodisko, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**, 500, 1888; **21**, 7, 1889.
74) Kurnakoff und Sementschenko, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 701, 1898.
75) Leteur, Compt. rend. **113**, 540, 1891.
76) Firstoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 467, 1893.
77) Bogorodsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 179, 1897.
78) Dobrosserdow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 774, 1901.
79) Wells und Wheeler, Z. f. anorg. Chem. **2**, 255, 1892.
80) Varet, Compt. rend. **121**, 598, 1895.

81) Hermes, Journ. f. prakt. Chem. **97**, 465, 1866.
82) de Forcrand, Compt. rend. **144**, 1321, 1907.
83) Dittmar, Journ. of Soc. Chem. Industry **7**, 730, 1888.
84) Lebeau, Compt. rend. **136**, 1256, 1903.
85) de Forcrand, Compt. rend. **144**, 1402, 1907.
86) Brauner und Watts, Phil. Mag. (5) **11**, 60, 1881.
87) de Forcrand, Compt. rend. **142**, 1255, 1906.
88) Pickering, Journ. of Chem. Soc. **63**, 909, 1893.
89) Götting, Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 2912, 1887.
90) Raoult, Compt. rend. **97**, 941, 1883; Z. f. phys. Chem. **2**, 489, 1888.
91) Arrhenius, Z. f. phys. Chem. **2**, 495, 1888.
92) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) **35**, 112, 1887.
93) Mourlot, Ann. d. chim. (7) **17**, 512, 1899.
94) Fonzes-Diacon, Thèse, Montpellier 1901.
95) Fabre, Ann. d. chim. (6) **10**, 498, 1887.
96) Guntz, Compt. rend. **120**, 777, 1895.
97) Guntz, Compt. rend. **121**, 946, 1895.
98) Guntz, Compt. rend. **135**, 738, 1902.
99) Guntz, Compt. rend. **123**, 995, 1896.
100) Titherley, Journ. of Chem. Soc. **65**, 504, 1894.
101) Moissan, Bull. Soc. chim. (3) **21**, 904, 911, 917, 1899.
102) Dennis und Benedict, Journ. of Amer. Chem. Soc. **20**, 225, 1898.
103) Lebeau, Compt. rend. **129**, 49, 1899.
104) Lebeau, Bull. Soc. chim. (3) **27**, 254, 1902.
105) Lebeau, Bull. Soc. chim. (3) **27**, 256, 1902.
106) Moissan, Compt. rend. **122**, 362, 1896.
107) Guntz, Compt. rend. **123**, 1273, 1896; **126**, 1866, 1898.
108) Moissan, Compt. rend. **127**, 911, 1898.
109) Moissan, Compt. rend. **134**, 1083, 1902; **135**, 1284, 1902.
110) Kraut, Lieb. Ann. **214**, 354, 1882.
111) Lunge und Naef, Ber. D. chem. Ges. **16**, 840, 1883.
112) Potilitzin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**, I, 541, 1888.
113) Retgers, Z. f. phys. Chem. **5**, 449, 1890.
114) Potilitzin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **22**, I, 391, 1891.
115) Röhrig, Journ. f. prakt. Chem. (2) **37**, 217, 1888.
116) Fock und Klüß, Ber. D. chem. Ges. **22**, 3099, 1889.
117) Traube, Jahrb. f. Mineral. **1892**, II, 58.
118) Retgers, Z. f. phys. Chem. **8**, 33, 1891.
118a) Vgl. auch Pettersson, Ber. d. D. chem. Ges. **9**, 1678, 1876.
119) Étard, Ann. d. chim. (7) **2**, 547, 1894.
120) Kremers, Pogg. Ann. **95**, 468, 1855.
121) Kohlrausch und Grüneisen, Berl. Akad. Ber. **1904**, 1215.
122) Jahn, Z. f. phys. Chem. **26**, 423, 1898.
123) Jahn, Z. f. phys. Chem. **29**, 77, 1899.
124) Pickering, Journ. of Chem. Soc. **47**, 100, 1885.
125) Lescoeur, Bull. Soc. chim. (2) **24**, 516, 1875; Ann. d. chim. (6) **28**, 248, 1893.
126) Rammelsberg, Pogg. Ann. **66**, 79, 1845.
127) Nilson, Bull. Soc. chim. (2) **21**, 253, 1874.
128) Rammelsberg, Pogg. Ann. **128**, 311, 1866.
129) Donnan und Burt, Journ. of Chem. Soc. **83**, 335, 1903.
130) Jones und Lindsay, Amer. Chem. Journ. **28**, 329, 1902.
131) Jones und Carroll, Amer. Chem. Journ. **32**, 521, 1904.
132) Lincoln und Klein, The Journ. of phys. Chem. **11**, 318, 1907.
133) Carveth, The Journ. of phys. Chem. **2**, 209, 1898.
134) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. **1872**, 416.
135) Amat, Ann. d. chim. (6) **24**, 309, 352, 1891.
136) Salzer, Lieb. Ann. **194**, 32, 1878.
137) Mayer, Lieb. Ann. **98**, 193, 1856.
138) Fresenius, Z. f. analyt. Chem. **1**, 42, 1862.

139) Rammelsberg, Wied. Ann. **16**, 705, 1882; **20**, 946, 1883; Berl. Akad. Ber. **1883**, 21.
140) de Schulten, Bull. Soc. chim. (3) **1**, 479, 1889.
141) Ouvrard, Compt. rend. **110**, 1333, 1890.
142) Kraut, Nahnsen und Caro, Lieb. Ann. **182**, 165, 1876.
143) Merling, Z. f. analyt. Chem. **18**, 565, 1879.
144) Tammann, Journ. f. prakt. Chem. (2) **45**, 417, 1892.
145) Beilstein und v. Blaese, Chem. Zentr. **1889**, I, 803.
146) Bewad, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **16**, 591, 1884.
147) Geffcken, Z. f. anorg. Chem. **43**, 197, 1905.
148) Muller, Ann. d. chim. (6) **15**, 517, 1888.
149) Flückiger, Arch. d. Pharm. (3) **25**, 509, 1887.
150) Le Chatelier, Z. f. phys. Chem. **21**, 557, 1896.
151) Groschuff, Ber. D. chem. Ges. **36**, 1790, 1903.
152) Ostwald, Z. f. phys. Chem. **1**, 103, 1887.
153) Stolba, Chem. Zentr. **1880**, 259.
154) v. Schilling, Lieb. Ann. **122**, 241, 1862.
155) Hautefeuille und Margottet, Compt. rend. **93**, 686, 1881.
156) Friedel, Bull. Soc. minér. **24**, 141, 1901.
157) Kahlenberg und Lincoln, The Journ. of phys. Chem. **2**, 77, 1898.
158) Reischle, Z. f. anorg. Chem. **4**, 169, 1893.
159) Le Chatelier, Compt. rend. **124**, 1091, 1897; Bull. Soc. chim. (3) **17**, 585, 1897.
160) Le Chatelier, Bull. Soc. chim. (3) **21**, 34, 1899.

Abgeschlossen im Dezember 1907.

Auerbach und Brislee.

Die fundamentalen Atomgewichte der Elemente Natrium, Kalium, Silber, Chlor, Brom und Jod.

Die Atomgewichte dieser sechs Elemente müssen in einem gemeinschaftlichen Kapitel behandelt werden.

Das „fundamentalste" aller Elemente ist der Sauerstoff. Er dient als Basis, als Grundmaß für alle übrigen Elemente. Auf sein zu O = 16... unveränderlich angenommenes Atomgewicht werden die Atomgewichte aller übrigen Elemente bezogen. Dies geschieht entweder direkt oder durch Vermittelung von einer Anzahl von Elementen, deren Atomgewichten wir den Namen „fundamentale" beigelegt haben. Außer den obengenannten Elementen Na, K, Ag, Cl, Br, J gehören zu den „fundamentalen" noch die Elemente H, C, N und S, doch werden ihre Atomgewichte an den einzelnen Stellen dieses Werkes jedes in der entsprechenden natürlichen Gruppe behandelt.

Dagegen müssen die Atomgewichte der sechs Elemente Na, K, Ag, Cl, Br und J alle gemeinschaftlich behandelt werden, da sich ihre Atomgewichte aus Beziehungen und Verhältnissen ableiten lassen, an denen sich alle diese sechs Elemente beteiligen.

Um dies klar werden zu lassen, wollen wir hier zuerst kurz andeuten, in welcher Weise das Verhältnis der Atomgewichte der sechs fundamentalen Elemente zu demjenigen des Sauerstoffs abgeleitet wird. Diesen Plan verdanken wir Berzelius; Marignac und Stas haben ihn weiter ausgearbeitet.

a) Man ermittelt zunächst die Molekulargewichte von KCl, NaCl, AgCl, KBr, NaBr, AgBr und KJ, NaJ, AgJ, indem man die Salze von der allgemeinen Formel RXO_3, wobei R = K, Na, Ag und X = Cl, Br, J, d. i. die Halogensauerstoffsalze, analysiert und die Verhältnisse RX : 3O ableitet.

Da nun das Dreifache des Atomgewichtes des Sauerstoffs (O = 16) 48 beträgt, so ergibt sich aus der Analyse des RXO_3 das Molekulargewicht des betreffenden Metallhalogenids RX und zwar aus der folgenden Proportion:

$$\text{Prozente RX} : \text{Prozente } 3\text{O} = x : 48 .$$

Auf diese Weise wäre es möglich, die Molekulargewichte der folgenden *neun* Halogensalze: KCl, KBr, KJ, NaCl, NaBr, NaJ, AgCl, AgBr und AgJ *zu* bestimmen. Wir werden aber später sehen, daß von den auf diese Weise zu bestimmenden neun Verhältnissen und Molekulargewichten nur sechs bestimmt worden sind, und diese nur mit einer Genauigkeit, welche den an exakte moderne Werte zu stellenden Anforderungen nicht entspricht.

b) Der zweite Schritt besteht darin, daß man das Verhältnis des Silbers zu den angeführten neun Metallhalogeniden RX und ferner zu den drei Halogenen ermittelt. Auf diese Weise würde man erhalten: drei Verhältnisse

von Ag:KX, weitere drei von Ag:NaX und endlich drei Verhältnisse Ag:X (wobei X = Cl, Br, J).

Von diesen neun Verhältnissen sind bisher nur sieben und zwar sämtlich mit „antiker" Genauigkeit bestimmt worden, aber mehrere von diesen Verhältnissen sind bereits in letzter Zeit auch mit einer „modernen" Genauigkeit ermittelt worden. Da man nun aber aus der ersten, sub a) angeführten Bestimmungsreihe die Molekulargewichte der Halogensalze KX, NaX und AgX kennt, so läßt sich aus jedem der zuletzt angeführten zwölf möglichen aber nur sieben wirklich ermittelten Verhältnisse je ein Wert für das Atomgewicht des Silbers ableiten, und aus allen sieben Werte ergibt sich als allgemeiner Mittelwert das Atomgewicht des Silbers.

c) Neben den schon, wie unter a) angegeben ermittelten Molekulargewichten der sechs Halogensalze RX erhält man aus dem Verhältnis des Silbers zu den Halogenen und der Silberhalogenide zu den Halogensalzen des K und des Na weitere Werte für die Molekulargewichte der Silberhalogensalze, und durch Subtraktion des Atomgewichts des Silbers erhält man die Atomgewichte von Chlor, Brom und Jod. In analoger Weise erhält man die Molekulargewichte der Halogensalze der Alkalimetalle K und Na und aus diesen, nach Subtraktion der Atomgewichte der Halogene, die Atomgewichte des Kaliums und Natriums.

Die Berechnung der sechs angeführten Atomgewichte wurde von verschiedenen Chemikern in verschiedener Weise ausgeführt. Wir besitzen zwei Methoden von Clarke[1]), der überhaupt alle bestehenden Bestimmungen in Betracht zieht, ferner eine gegenwärtig leider unbrauchbare Berechnung von L. Meyer und Seubert[2]), und außerdem sind die klassischen, von Stas erhaltenen Resultate von Stas[3]) selbst, von Ostwald[4]), von van der Plaats[5]) und Jul. Thomsen[6]) in verschiedener Weise berechnet worden.

Wir müssen den vorliegenden Abschnitt in zwei gesonderte Teile teilen. In dem ersten Teile wollen wir zeigen, wie man zu den klassischen Werten für die sechs Atomgewichte Ag, K, Na, Cl, Br, J gelangt ist. Diese Werte wurden aus den im Laufe des 19. Jahrhunderts ausgeführten Arbeiten, einschließlich derjenigen von Stas, abgeleitet. Obwohl dieselben in den neuesten, von der internationalen Atomgewichtskommission, beziehungsweise von ihrem engeren viergliederigen Komitee herausgegebenen Atomgewichtstabellen, bis auf eine Ausnahme, angeführt werden, so wollen wir dieselben als „antike Werte" bezeichnen, im Gegensatz zu den im zweiten Teile zu behandelnden „modernen Werten", welche sich aus den neuesten Arbeiten von Richards und seiner Schule ergeben. Da aber diese antiken Werte der sechs Atomgewichte in der internationalen Atomgewichtstabelle vielleicht noch mehrere Jahre, mindestens bis Ende des Jahres 1908 verbleiben werden, so soll den Lesern dieses Werkes auch die Gelegenheit gegeben werden, zu erfahren, aus welchen Versuchen und Verhältnissen die internationale Atomgewichtskommission diese Werte ableitet. Da diese Werte als fundamentale Atomgewichte zur Berechnung anderer Atomgewichte bald nicht mehr dienen und in kurzer Zeit wohl nur mehr eine historische Bedeutung haben werden und den modernen, viel genaueren Werten Platz machen müssen, so wollen wir zu ihrer Berechnung keine neue Methode anwenden, sondern wir werden von den vielen oben angewandten Berechnungsmethoden die erste Methode von Clarke nachahmen. Dabei erlauben wir uns aber einige Abweichungen von derselben, vor allem die grundsätzliche, zu machen, daß wir die Atomgewichte

nicht auf O = 15,879, sondern auf unsere alte wohlbewährte Sauerstoffbasis O = 16 beziehen. Dagegen müssen wir in dem hier vorliegenden Falle, um Raum und unnötige Arbeit zu sparen, unseren ursprünglichen Plan, aus jeder individuellen Bestimmungsreihe eines Autors den entsprechenden Atomgewichtswert abzuleiten, aufgeben.

Erste Abteilung. Antike Atomgewichtswerte.

A) Ermittelung des Verhältnisses KCl:3O oder $KClO_3$:KCl durch Analyse des Kaliumchlorats.

1. Berzelius[7]), 1818. Kaliumchlorat wurde durch Erhitzen zersetzt und der durch Mitreißen und Verflüchtigen des Chlorkaliums entstehende Verlust wurde zu vermeiden getrachtet. In vier Versuchen wurde der Prozentgehalt an KCl zu 60,850—60,854 gefunden. Im Mittel beträgt das Verhältnis nach Clarke:

$$KClO_3 : KCl = 100 : 60,851 \pm 0,0006 .$$

2. Penny[8]), 1839. Kaliumchlorat wurde in einem Kolben mit Salzsäure behandelt, eingedampft und das scharf getrocknete Chlorkalium gewogen. In sechs Versuchen wurde der Prozentgehalt an KCl zu 60,815—60,830 gefunden. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$KClO_3 : KCl = 100 : 60,8225 \pm 0,0014 .$$

3. Pelouze[9]), 1842. Durch Erhitzen des Kaliumchlorats wurde in drei Versuchen 60,830—60,857 Proz. KCl gefunden. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$KClO_3 : KCl = 100 : 60,843 \pm 0,0053 .$$

4. Marignac[10]), 1842. Er beobachtete, daß das Salz beim Erhitzen nicht nur mitgerissen wird, was er zu vermeiden suchte, sondern daß aus 50 g des Salzes so viel freies Chlor entweicht, als 0,003 g AgCl entspricht. In den sechs mit verschieden oft (1, 2, 3mal) umkristallisiertem Material ausgeführten Versuchen wurde 60,833—60,845 Proz. KCl gefunden. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$KClO_3 : KCl = 100 : 60,8392 \pm 0,0013 .$$

In derselben Abhandlung (S. 58 und 63) werden auch sieben Analysen des Kaliumperchlorats angeführt, aber nur eine einzige davon war einwandfrei und ergab 53,813 Proz. KCl. Der moderne Wert beträgt 53,809 Proz.

5. Gerhardt[11]), 1845. Die erste Reihe wurde in der gewöhnlichen Weise ausgeführt und drei Versuche ergaben 60,871—60,881 Proz. KCl. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$KClO_3 : KCl = 100 : 60,8757 \pm 0,002 .$$

In der zweiten Versuchsreihe wurden die verflüchtigten und mitgerissenen Anteile durch feuchte Watte und Schwefelsäure-Bimsstein aufgefangen. Drei Versuche ergaben 60,947—60,952 Proz. KCl, im Mittel ist:

$$KClO_3 : KCl = 100 : 60,9487 \pm 0,0011 .$$

6. Maumené[12]), 1846. Da der mit dem Sauerstoffgas mitgehende Rauch möglicherweise auch unzersetztes Kaliumchlorat enthalten könnte, so wurden auch die den Rauch auffangenden Apparatenteile gleichmäßig erhitzt. In sieben Versuchen wurde 60,785—60,795 Proz. KCl gefunden. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$KClO_3 : KCl = 100 : 60,791 \pm 0,0009 .$$

Dieser Wert ist entschieden zu niedrig. Die Beobachtung von Faget[13]) (1846), daß beim langsamen Erhitzen des Kaliumchlorats 60,847 Proz. und

beim raschen Erhitzen 60,942 Proz. eines Rückstandes erhalten werden, kann, aus Mangel an näheren Angaben, hier nicht benutzt werden.

7. Stas[14]), 1860. a) Beim Erhitzen des Kaliumchlorats unter Beobachtung aller erdenklichen Kautelen erhielt Stas in vier Versuchen 60,8380 bis 60,8473 Proz. KCl. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$KClO_3 : KCl = 100 : 60{,}8428 \pm 0{,}0012 .$$

b) Kaliumchlorat wurde in einem Kolben aus böhmischem Glas mit Salzsäure eingedampft und in drei Versuchen wurden 60,844—60,853 Proz. KCl erhalten. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$KClO_3 : KCl = 100 : 60{,}849 \pm 0{,}0017 .$$

Es sei hier bemerkt, daß es Stas[15]) erst im Jahre 1879 gelungen ist, durch Umkristallisieren bei Gegenwart von Natriumsulfid ein reines, besonders aber ein kieselsäurefreies Kaliumchlorat darzustellen. Dasselbe wird nur beim Erhitzen in Platingefäßen in ganz normaler Weise zersetzt. Die betreffende Arbeit wurde erst nach dem Tode von Stas publiziert.

Schlußfolgerung. Es ist interessant, die Resultate der oben angeführten Bestimmungen übersichtlich zusammenzustellen und dieselben mit dem auf Grund der neuesten Atomgewichte berechneten modernen Werte zu vergleichen. Es fanden 100 Teilen $KClO_3$ die folgenden Mengen KCl äquivalent:

Berzelius	60,851 ± 0,0006
Penny	60,8225 ± 0,0014
Pelouze	60,843 ± 0,0053
Marignac	60,8392 ± 0,0013
Gerhardt a)	60,8757 ± 0,0020
„ b)	60,9487 ± 0,0011
Maumené	60,791 ± 0,0009
Stas a)	60,8428 ± 0,0012
„ b)	60,849 ± 0,0017
Allgemeines Mittel nach Clarke	60,846 ± 0,00038
Moderner Wert, berechnet	60,8338

Das obige Endresultat fällt mit dem Mittelwert der sehr geringe wahrscheinliche Fehler besitzenden Bestimmungen von Stas zusammen, aber der von Marignac gefundene Wert unterscheidet sich von dem modernen, theoretischen Werte nur um +0,005, dagegen der Wert von Stas um +0,012. Neue, moderne Versuche zur Ermittelung dieses Verhältnisses werden gegenwärtig von der Schule von Richards ausgeführt.

B) Ermittelung des Verhältnisses $KBrO_3 : KBr$ oder $KBrO_3 : 3O$.

Marignac[16]), 1843, hat dieses Verhältnis bis jetzt allein ermittelt. In vier Versuchen wurde 28,6050—28,7460 Proz. Sauerstoff erhalten. Das Verhältnis ist im Mittel:

$$KBrO_3 : 3O = 100 : 28{,}6755 \pm 0{,}0207 .$$

Obwohl der Rückstand schwach alkalisch war, so ist diese Zahl zu hoch.

C) Ermittelung des Verhältnisses $KJO_3 : KJ$ oder $KJO_3 : 3O$.

Millon[17]), 1843. In den sehr wenig genauen drei Versuchen wurde 22,46—22,49 Proz. KJ gefunden. Das Verhältnis ist im Mittel:

$$KJO_3 : 3O = 100 : 22,473 \pm 0,005 .$$

Dieser Wert ist entschieden viel zu niedrig!

D) Ermittelung des Verhältnisses $NaClO_3 : NaCl$ oder $NaClO_3 : 3O$.

Penny[18]), 1839. Vier Versuche ergaben 45,060—45,080 Proz. NaCl. Das Verhältnis ist im Mittel:

$$NaClO_3 : 3O = 100 : 45,0705 + 0,0029 .$$

Diese Zahl ist merkwürdig gut, nur um ein Geringes zu hoch.

Eine Analyse des Natriumbromats und Jodats liegt bisher überhaupt nicht vor.

E) Ermittelung des Verhältnisses $AgClO_3 : AgCl$.

1. Marignac[19]), 1843. Die wäßrige Lösung des im Vakuum getrockneten Silberchlorats wurde mit Salzsäure gefällt. In sechs Versuchen wurde 74,893—74,934 Proz., im Mittel 74,923 Proz. AgCl erhalten. Auf das Vakuum reduziert beträgt der Mittelwert 74,917 Proz. Clarke gibt aber das Verhältnis im Mittel an zu:

$$AgCl : 3O = 74,912 : 25,088 + 0,0044.$$

2. Stas[20]), 1865. Durch Reduktion des Silberchlorats mit schwefliger Säure erhielt Stas 25,081 und 25,078 Sauerstoff. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$AgCl : 3O = 74,9205 : 25,0795 \pm 0,0010 .$$

Beide Versuchsreihen ergeben als allgemeines Mittel das Verhältnis:

$$AgCl : 3O = 74,920 : 25,080 \pm 0,0010 .$$

Interessant ist, daß dem auf Grund moderner Daten berechneten Werte $AgCl = 74,914$ Proz. der Marignacsche Wert 74,917 resp. 74,912 viel näher kommt als der Wert von Stas: 74,921. Offenbar war dessen Chlorsilber durch okkludierte Substanzen (Schwefelsäure oder Silbersulfat) verunreinigt.

F) Ermittelung des Verhältnisses $AgBrO_3 : AgBr$.

Stas[21]), 1865, reduzierte Silberbromat durch schweflige Säure und fand in zwei Versuchen 20,351 und 20,347 Proz. Sauerstoff. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$AgBr : 3O = 79,651 : 20,349 \pm 0,0014 .$$

Stas fand zuviel Bromsilber, offenbar, da dasselbe fremde, in der Lösung befindliche Stoffe noch viel begieriger okkludiert als das Chlorsilber. Der theoretische moderne Wert würde 79,644 betragen.

G) Ermittelung des Verhältnisses $AgJO_3 : AgJ$.

1. Millon[22]), 1843, fand in drei Versuchen 17,03—17,06 Proz. Sauerstoff. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$AgJ : 3O = 82,953 : 17,047 \pm 0,005 .$$

2. Stas[23]), 1865. In zwei Versuchen wurde das nicht ganz wasserfreie Silberjodat, dessen geringer Wassergehalt stets genau bestimmt wurde, durch Erhitzen zersetzt. In einem Versuch wurde das Salz durch schweflige Säure zu Jodsilber reduziert. Es wurde 16,972—16,9761 Proz. Sauerstoff gefunden. Das Verhältnis beträgt im Mittel:

$$AgJ : 3O = 83,0253 : 16,9747 \pm 0,0009 .$$

Durch Kombination beider Werte erhält Clarke:

$$AgJ : 3O = 83,0229 : 16,9771 \pm 0,0009 .$$

Aus modernen Versuchen anderer Art folgt unzweifelhaft, daß Stas zu wenig Jodsilber erhielt. Man kann nicht umhin, anzunehmen, daß seine Jodpräparate nicht ganz rein waren.

H) Ermittelung des Verhältnisses Ag:Cl. Synthesen oder Analysen des Chlorsilbers.

1. Berzelius[24]), 1811—1826. Die ältesten Analysen des „salzsauren Silberoxyds" sind von Wenzel, Bucholz, V. Rose, Marcet und Davy ausgeführt worden. Berzelius erhielt anfangs (1811) 81,3 Proz. Silberoxyd und 18,7 Proz. Salzsäure, später (1813) 80,965—80,934 bezw. 19,035—19,066, endlich 80,9034 bezw. 19,0966. Das aus einer salpetersauren Lösung von „reinem Silber" gefällte Chlorid wurde entweder auf einem Filter gesammelt oder im Kolben selbst abgedampft und geschmolzen. 100 Teile Silber ergaben in drei Versuchen 132,700—132,790 Proz. AgCl. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$Ag : AgCl = 100 : 132{,}757 \pm 0{,}019 .$$

2. Turner[25]), 1829, führte die Bestimmung nach beiden von Berzelius angewandten Methoden aus und erhielt in vier Versuchen aus 100 Teilen Silber 132,818—132,844 Teile AgCl.

Das Verhältnis beträgt im Mittel:

$$Ag : AgCl = 100 : 132{,}832 \pm 0{,}0038 .$$

3. Penny[26]), 1839. Die Synthese des Silberchlorids wurde durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure, Fällen mit Salzsäure und Eindampfen in demselben Glaskolben ausgeführt. In sieben Versuchen wurden in 100 Teilen Silber 132,830—132,840 Teile AgCl erhalten.

Das Verhältnis beträgt im Mittel:

$$Ag : AgCl = 100 : 132{,}8363 \pm 0{,}0012 .$$

4. Marignac[26a]), 1842. Unter dem Titel „Analyse du chlorure d'argent" wird eine Synthese des Chlorsilbers angeführt, wobei aus 16,469 g Silber 21,860 g Chlorsilber erhalten wurden. Aus 100 Teilen Ag wurden 132,73 Teile, oder im Vakuum 132,74 Teile AgCl erhalten:

$$Ag : AgCl = 100 : 132{,}74.$$

5. Marignac[27]), 1843. Reines Silber wurde, wie auch im vorigen Versuch, im Kolben ohne Verlust in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure gefällt, 3—4 mal mit heißem Wasser dekantiert und in demselben Kolben getrocknet und gewogen. In den Waschwässern war keine merkliche Menge Silber zu finden. In fünf Versuchen wurden aus 100 Teilen Silber 132,825 bis 132,844 Teile AgCl erhalten. Clarke gibt im Mittel das Verhältnis:

$$Ag : AgCl = 100 : 132{,}839 \pm 0{,}0024 \text{ an.}$$

Marignac selbst aber gibt ausdrücklich an, daß sich nach der Reduktion auf den luftleeren Raum ergibt:

$$Ag : AgCl = 100 : 132{,}854.$$

6. Maumené[28]), 1846. Die Analyse des Chlorsilbers wurde durch Reduktion im Wasserstoffstrome ausgeführt. In fünf Versuchen wurden 100 Teile Silber aus 132,724—132,754 Teilen AgCl erhalten. Das Verhältnis beträgt im Mittel:

$$Ag : AgCl = 100 : 132{,}7364 \pm 0{,}0077.$$

7. Dumas[29]), 1859. In zwei Versuchen wurden aus 100 Teilen Silber 132,882 und 132,869 Teile AgCl erhalten. Im Mittel ist:

$$Ag : AgCl = 100 : 132{,}8755 \pm 0{,}0044.$$

8. Stas[30]), 1860. Aus 100 Teilen seines reinen Silbers erhielt Stas: a) durch Verbrennen des Silbers im Chlor, in drei Versuchen, 132,841 bis 132,843 Teile AgCl; b) durch Fällen des Silbers mit Salzsäure und Eindampfen und Schmelzen, ohne Waschen des Chlorsilbers, in zwei Versuchen 132,849 und 132,846 Teile AgCl; c) durch Fällen mit Salzsäure und nachheriges Waschen des Chlorsilbers 132,848 Teile, und d) durch Fällen mit Chlorammonium und Waschen des Chlorids 132,8417 Teile AgCl. Der Mittelwert der sieben Versuche beträgt (im Vakuum):

$$Ag : AgCl = 100 : 132,8445 \pm 0,0008.$$

Übersicht. Es ist interessant, die oben angeführten Data mit dem modernen, von Richards und Wells 1905 gefundenen Werte zu vergleichen, welcher 132,867 Teile AgCl beträgt.

Es fanden 100 Teilen Silber die folgenden Chlormengen äquivalent:

Berzelius	32,757 ± 0,0190
Turner	32,832 ± 0,0038
Penny	32,8363 ± 0,0012
Marignac	32,839 + 0,0024
Marignac im Vakuum	(32,854)
Maumené	32,7364 ± 0,0077
Dumas	32,8755 ± 0,0044
Stas	32;8445 ± 0,0008
Clarke, allgemeines Mittel	32,8418 ± 0,0006
Richards und Wells, moderner Wert	32,867

Dem modernen Werte von Richards und Wells[31]) kommt (abgesehen von dem nur zufälligerweise übereinstimmenden Wert von Dumas, wie sich aus 7 ergibt) der korrigierte Wert von Marignac am nächsten, denn er unterscheidet sich von ihm trotz seinem relativ großen wahrscheinlichen Fehler nur um —0,013, während sich der Stassche Wert mit dem sehr kleinen wahrscheinlichen Fehler von ihm um —0,0225 unterscheidet, aber dennoch wird das Clarkesche Mittel von ihm am meisten beeinflußt. Der Stassche zu niedrige Wert läßt sich nur dadurch erklären, daß sein Silber nur etwa 99,98 Prozentteile reines Silber enthielt.

l) Ermittelung des Verhältnisses Ag : Br.

Wir führen die älteren Arbeiten von Balard (1826), Liebig (1826), Berzelius (1828) und Löwig (1829) nicht an, da ihre Brompräparate stets etwas Chlor enthielten. Dasselbe gilt von der Arbeit von Wallace (1859), die wir beim Arsen (Bd. III, 3, S. 491) eingehend besprochen haben. Dagegen waren die Brompräparate von Marignac sehr sorgfältig von jeder Spur von Chlor befreit worden.

1. Marignac[32]), 1843. Eine Lösung von reinem Silber wurde durch eine Lösung von reinem Bromkalium gefällt, der Niederschlag in einer gläsernen Filtrierröhre gesammelt und nach dem Trocknen bei 200° oder „ce qui est indifférent“, nach dem Schmelzen, gewogen. In drei Versuchen fand man, daß sich dabei 100 Teile Silber mit 74,084; 74,067 und 74,078 Teilen Brom (im Vakuum) verbinden. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$Ag : Br = 100 : 74,077 \pm 0,003.$$

2. Stas[33]), 1865. In einem Versuche wurde eine salpetersaure Lösung von reinem Silber mit Bromwasserstoffsäure gefällt und das gewaschene Brom-

silber gewogen. Stas fand Ag:Br = 100:74,0830. In den übrigen vier Versuchen ging Stas von reinem Silber aus, welches er zuerst in das Sulfat umwandelte. Dann wog er die dem Silber entsprechenden Mengen reines, trockenes Brom ab und reduzierte das Brom mittels schwefliger Säure zu Bromwasserstoff, welcher dann der verdünnten Lösung des Silbersulfats hinzugefügt wurde. Nach erfolgter Fällung wurde die geringe, nur einige Milligramme betragende, in der Lösung befindliche Silbermenge durch Titrieren mit einer zentinormalen Lösung von Bromammonium bestimmt. Das erhaltene Bromsilber wurde dann gesammelt und gewogen. Die Wägungen sind auf das Vakuum reduziert. Diese Arbeit von Stas ist ein klassisches Beispiel einer vollständigen Synthese. In den vier ausgeführten Versuchen wurde das Verhältnis aus den Mengen des Silbers und des Broms bezw. des Silbers und des Bromsilbers wie folgt gefunden:

Ag:Br = 100: 74,097; 74,084; 74,086; 74,085; Mittel = 74,088.
Ag:AgBr = 100:174,0790; 174,0795; 174,0805; 174,0830; Mittel = 174,0805.

Clarke gibt als Mittelwert der ersten besonderen und der letzten vier Bestimmungen an:

$$Ag:Br = 100:74{,}081 \pm 0{,}0006.$$

3. Huntington[34]), 1881. Bei Gelegenheit der Bestimmung des Atomgewichts des Cadmiums (siehe Bd. II, 2, S. 535 sub 5) erhielt Huntington sechs Data, herrührend von drei Synthesen und drei Analysen des Bromsilbers aus Silber, aus welchen sich das Verhältnis Ag:Br = 100:74,035 bis 74,111 ergibt. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$Ag:Br = 100:74{,}071 \pm 0{,}0072.$$

4. Richards, 1890 und 1893. Bei seinen zahlreichen Atomgewichtsbestimmungen, bei denen Richards die Bromide der Elemente analysierte, ermittelte er das Verhältnis zwischen der Menge des zur Fällung der Lösung eines Bromids nötigen Silbers und des aus demselben gebildeten Bromsilbers. Eine Übersicht der von Richards und seinen Mitarbeitern ausgeführten zehn indirekten und acht direkten Bestimmungen des Verhältnisses Ag:AgBr findet man in der später, unter den modernen Daten, zitierten Arbeit von Baxter[35]) über das Atomgewicht des Broms (1906). Hier seien aber, damit wir über unsere gegenwärtige Aufgabe nicht hinauskommen, nur die ältesten zwei Bestimmungsreihen von Richards zitiert.

a) Bei Gelegenheit der Analyse des in wäßriger Lösung befindlichen Kupferbromids fand Richards[36]) in sechs Versuchen Ag:Br = 100:74,044 bis 74,076. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$Ag:Br = 100:74{,}065 \pm 0{,}0035.$$

b) Bei Gelegenheit der Analyse des Brombariums fand Richards[37]) in elf Versuchen Ag:Br = 100:74,034—74,089. Im Mittel ist:

$$Ag:Br = 100:74{,}067 \pm 0{,}0034.$$

So nach Clarke, in dessen Reduktionen der Originalangaben von Richards kleine Rechenfehler vorkommen. Die neueren, oben zitierten Bestimmungen von Richards und seiner Schule ergeben

$$Ag:Br = 100:74{,}081.$$

Übersicht. Es ist interessant, die obigen Data mit dem modernen Wert von Baxter (1906) zu vergleichen. Es fanden 100 Teilen Silber die folgenden Brommengen äquivalent:

Marignac	74,077 ± 0,003
(Stas aus Ag:Br	74,088)
Stas Ag:AgBr	74,081 ± 0,0006
Huntington	74,071 ± 0,0072
Richards a)	74,065 ± 0,0035
Richards b)	74,067 + 0,0034
Allgemeines Mittel, Clarke . . .	74,080 ± 0,00057
Baxter, moderner Wert	74,0786

Obwohl bei der Berechnung der Wert von Stas alle anderen Werte »auswägt«, so liegt dem modernen Werte dennoch der Wert von Marignac am nächsten, denn er differiert von ihm nur um —0,0016, der Stassche aber um +0,0024 resp. + 0,094. Ich bemerke noch, daß dieser Wert von Stas von allen seinen Bestimmungen, die er über die fundamentalen Atomgewichte überhaupt je ausgeführt hat, dem entsprechenden modernen Werte am nächsten kommt. Stas hat, besonders in der ersten Phase seiner obigen Arbeit, der direkten Bestimmung von Ag:Br etwas zu hohe Werte erhalten, offenbar deshalb, weil das nach seiner Methode dargestellte Brom, wie 1889 Brauner[37a]) fand, eine Spur Bromoform enthielt. Ferner ist sein zweiter Wert, trotzdem daß sein Silber nicht ganz rein war, etwas zu hoch, weil er die ihm bekannte Okklusion der Sulfatlösung durch das Bromsilber nicht vollständig verhindern konnte.

K) Ermittelung des Verhältnisses Ag:J.

1. Marignac[38]), 1843. Bei der Synthese des Jodsilbers aus Silber und dem Jod des Jodkaliums erhielt Marignac in drei Versuchen aus 100 Teilen Silber 217,500—217,519 Teile Jodsilber. Das Verhältnis beträgt:

$$Ag:J = 100:117{,}5335 \pm 0{,}0036.$$

2. Stas[39]), 1865. a) Zwei teilweise, aus bekannten Mengen von Silber in der Form von Silbernitrat und aus Jodwasserstoffsäure ausgeführte Synthesen ergaben 217,529 und 217,536 Teile Jodsilber. Das Verhältnis ist im Mittel:

$$Ag:J = 100:117{,}5325 \pm 0{,}0024.$$

b) Die klassischen vollständigen Synthesen des Jodsilbers wurden analog denjenigen des Bromsilbers ausgeführt, indem das gewogene Silber in das Silbersulfat und das ebenfalls direkt gewogene Jod durch Ammoniumsulfit in Jodammonium übergeführt wurde. Nachdem die beiden Lösungen gemischt und geschüttelt waren, wurde der in der Lösung über dem Jodsilber befindliche kleine Überschuß freier Jodionen durch Titration mit einer Silberlösung bestimmt.

b1) Bei der direkten Bestimmung des Verhältnisses Ag:J fand Stas in sechs Versuchen Ag:J = 100:117,5318—117,5430 und der Mittelwert ist:

$$Ag:J = 100:117{,}5373 \pm 0{,}0015.$$

b2) Dann wurde das erhaltene Jodsilber gewogen und dabei wurden in fünf Versuchen aus 170 Teilen Silber 217,529—217,539 Teile Jodsilber erhalten. Das mittlere Verhältnis ist:

$$Ag:J = 100:117{,}5334 \pm 0{,}0014.$$

Es ist interessant, diese Resultate mit dem modernen, von Baxter[39]) (1905) gefundenen Verhältnis zu vergleichen. Es fanden 100 Teilen Silber die folgenden Jodmengen äquivalent:

Marignac	117,5335 ± 0,0036
Stas a)	117,5325 ± 0,0024
Stas b1)	117,5373 + 0,0015
Stas b2)	117,5334 + 0,0014
Allgemeines Mittel, Clarke. . .	117,5345 ± 0,0009
Baxter, moderner Wert. . . .	117,6561

Dieser gewaltige Unterschied läßt sich nur dadurch erklären, daß nicht nur die Jodpräparate von Marignac und Stas, sondern auch ihr Silber nicht rein waren.

L) Ermittelung des Verhältnisses Ag:KCl.

1. Marignac[40]), 1843. Nahezu äquivalente Mengen von Chlorkalium und Silber wurden ausgewogen, das Silber in Salpetersäure gelöst und das Chlorkalium hinzugefügt. Der geringe Überschuß der Chlor- oder der Silberionen wurde durch Titration mit einer Silber- oder Chlorkaliumlösung bestimmt. In sechs Versuchen wurden für 100 Teile Silber 69,053—69,067 Teile Chlorkalium verbraucht. Im Mittel ist das Verhältnis, wenn in der Luft gewogen wurde, nach Clarke:

$$Ag:KCl = 100:69{,}062 + 0{,}0017.$$

Marignac reduziert die Gewichte auf den luftleeren Raum und findet:

$$Ag:KCl = 100:69{,}098.$$

2. Stas, 1860—1876—1882. Stas führte mehrere Bestimmungsreihen des Verhältnisses Ag:KCl aus.

a) Stas[41]), 1860. Um die Proutsche Hypothese zu prüfen, wog Stas das Ag und KCl im Verhältnis von Ag = 108 und KCl = 74,5 aus. Das Silber wurde in Salpetersäure ohne Verlust gelöst, das Chlorkalium hinzugefügt und der stets vorhandene geringe Überschuß von Silber durch Titration mittels einer ungefähr zentinormalen Chlorkaliumlösung bestimmt. Es ist Stas nicht entgangen, daß man zum Schluß der Titration eine Lösung erhält, die infolge der geringen Löslichkeit des Chlorsilbers, sowohl durch Chlor als durch Silber, gefällt wird, aber Stas[42]) gibt ausdrücklich an, daß er die Reaktion stets mittels der Chloridlösung zu Ende geführt hat, er bestimmte demnach, wie wir es in diesem Werke auszudrücken pflegen, das „Chlorende" der Reaktion (siehe Bd. III, 3, S. 11). In dieser Versuchsreihe wurde eine geringe Korrektion für die Verunreinigung des Silbers angewandt. Stas fand in fünf Versuchen Ag:KCl = 69,102—69,105. Im Mittel ist das Verhältnis:

$$Ag:KCl = 100:69{,}1036 + 0{,}0003.$$

b) Stas[43]), 1860. In dieser mit reinem Silber ausgeführten Versuchsreihe fand Stas in neunzehn Versuchen das Verhältnis Ag:KCl = 69,099 bis 69,107. Im Mittel beträgt dasselbe

$$Ag:KCl = 100:69{,}1033 \pm 0{,}0003.$$

c) Stas[44]), 1876—1882. In dieser Versuchsreihe berücksichtigte Stas die geringe Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser, indem er zunächst zum „Silberende", dann zurück zum „Chlorende" titrierte und das Mittel der beiden Werte als Ende der Reaktion annahm. Er fand in zwei Versuchen das Verhältnis: Ag:KCl = 100:69,1195 und 69,1198, im Mittel 69,11965.

Für die geringe Menge im Chlorkalium anwesender Kieselsäure korrigiert, wird diese Zahl Ag:KCl = 100:69,11792.

Die zweite Methode, das Reaktionsende unter Berücksichtigung des in Lösung befindlichen Chlorsilbers zu bestimmen, bestand darin, daß Stas in einem, dem späteren Nephelometer von Richards ähnlichen Instrument die in der über dem Chlorsilberniederschlag befindlichen Lösung durch Chlorionen und Silberionen hervorgebrachten Trübungen verglich und so die wahre Reaktionsgrenze herausfand. Der erste Versuch ergab Ag : KCl = 100 : 69,121, der zweite 69,123, das Mittel ist 69,122 und korrigiert für die geringe Menge der anwesenden Kieselsäure 69,11941. Das Mittel der vier Versuche ist demnach das Verhältnis:

$$Ag : KCl = 100 : 69,11867.$$

Clarke gibt die Zahlen etwas abweichend an von denen, die man in den „Oeuvres Complètes" findet, und leitet aus ihnen das Verhältnis ab:

$$Ag : KCl = 100 : 69,11903 \pm 0,0003.$$

d) Stas[45]) versuchte das genannte Verhältnis in einer noch genaueren Versuchsreihe zu bestimmen, die erst nach seinem Tode publiziert wurde und zu der Chlorkaliumpräparate von verschiedener Bereitung dienten. Das Ende der Reaktion wurde mit Hilfe der unter c) angeführten Methoden, die aber noch mehr verfeinert wurden, bestimmt. In dreizehn Versuchen der ersten und einem Versuche der zweiten Reihe fand Stas das Verhältnis Ag : KCl = 100 : 69,1211—69,1249 und dasselbe beträgt im Mittel:

$$Ag : KCl = 100 : 69,1230 \pm 0,0002.$$

Wir wollen die Resultate der obigen Untersuchungen mit dem modernen, von Richards und Staehler[46]) gefundenen Werte vergleichen.

Es fand, daß 100 Teilen Silber entsprechen Teile Chlorkalium:

Marignac	69,062 ± 0,0017
Stas a)	69,1036 ± 0,0003
Stas b)	69,1033 ± 0,0003
Stas c)	69,1190 ± 0,0003
Stas d)	69,1230 ± 0,0002
Clarke, allgemeines Mittel	69,1143 ± 0,00013

Richards und Staehler, moderner Wert 69,1073

Man sieht, daß die Data von Stas diesem richtigen Werte desto näher kommen, je älter sie sind. Stas arbeitete in zu konzentrierten Lösungen und es fand eine Okklusion der in der Lösung befindlichen undissoziierten Salze durch das Chlorsilber statt. Im ersten Falle a) b) wurde mehr Silbernitrat, im letzten Falle c) d) wurde mehr Chlorkalium okkludiert, da Stas das feste Chlorkalium in die Silbernitratlösung hineinwarf.

M) Ermittelung des Verhältnisses Ag : KBr.

1. Marignac[47]), 1843. Sorgfältig gereinigtes Bromkalium wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit einer Silbernitratlösung von bekanntem Silbergehalt gefällt. Da die Löslichkeit des Bromsilbers in Wasser sehr gering ist, ließ sich das Ende der Reaktion genauer bestimmen als beim Chlorkalium. In sieben Versuchen, die mit 2,351—22,191 g KBr ausgeführt wurden, fand Marignac Ag : KBr = 100 : 110,283—110,339. Im Mittel ist das Verhältnis, reduziert auf das Vakuum:

$$Ag : KBr = 100 : 110,343 \pm 0,005.$$

2. Stas[48]), 1865. Bromkalium von verschiedener Bereitung einerseits und metallisches Silber andererseits wurden in den der Proutschen Hypo-

these entsprechenden Atomgewichtsverhältnissen Ag = 108,00, K = 39,00 und Br = 80,00 ausgewogen, ihre Lösungen vermischt und der stets vorhandene geringe Überschuß von Silber durch Titrieren bestimmt. In vierzehn Versuchen wurde gefunden Ag:KBr = 100:110,332—110,361. Stas gibt als Mittelwert 110,345 an, van der Plaats berechnet 110,3385, aber wir halten uns an das von Clarke berechnete mittlere Verhältnis:

Ag:KBr = 100:110,3463 ± 0,0020.

Es ist interessant, diesen Wert und den Wert von Marignac mit dem modernen, genauen, von Richards und Mueller[49]) (1907) gefundenen Werte zu vergleichen.

Es entsprechen 100 Teilen Silber folgende Mengen Bromkalium:

Marignac	110,343 ± 0,005
Stas	110,3463 ± 0,0020
Clarke, allgemeines Mittel . . .	110,3459 ± 0,0019
Richards und Mueller . . .	110,3190 ± 0,0004

Wiederum nähert sich der Wert von Marignac etwas mehr dem wahren, modernen Werte als derjenige von Stas!

N) Ermittelung des Verhältnisses Ag:KJ.

Marignac[50]), 1843. Sorgfältig gereinigtes und wiederholt umkristallisiertes Jodkalium wurde mit Silber, wie oben beim Bromid, gefällt. In fünf Versuchen wurde das Verhältnis Ag:KJ = 100:153,651—153,794 gefunden. Marignac gibt als Mittelwert in der Luft 153,74, im Vakuum 153,800. Clarke berechnet das unrichtige Verhältnis:

Ag:KJ = 100:153,6994 + 0,0178.

Der moderne Wert ist:

Ag:KJ = 100:153,896.

Marignac mit Vakuum-Korrektion . Ag:KJ = 100:153,800,
sein Maximum . . . . Ag:KJ = 100:153,854.

Man sieht, daß Marignac dem wahren Werte viel näher gekommen ist, als es nach Clarke scheinen würde.

O) Ermittelung des Verhältnisses Ag:NaCl.

1. Pelouze[51]), 1845. Die Methode bestand in der Titration einer Chlornatriumlösung mittels einer Silberlösung von bekanntem Silbergehalt. In drei Versuchen wurde das Verhältnis Ag:NaCl = 100:54,125—54,158 gefunden. Im Mittel beträgt das Verhältnis:

Ag:NaCl = 100:54,141 ± 0,0063.

Da Pelouze nur das „Silberende" der Reaktion bestimmte, mußte der Wert etwas zu niedrig gefunden werden.

2. Dumas[52]), 1859. Durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigtes Chlornatrium wurde, wie bei Pelouze, analysiert. Dumas fand in sieben Versuchen Ag:NaCl = 100:54,097 bis 54,211. Im Mittel beträgt das Verhältnis:

Ag:NaCl = 100:54,172 + 0,0096.

3. Stas[53]), 1860. Chlornatrium von verschiedener Bereitung sowie metallisches Silber wurden in dem Verhältnis der Proutschen Atomgewichte Ag = 108,00, Na = 23,00 und Cl = 35,50 ausgewogen, gelöst, vermischt und der stets vorhandene geringe Silberüberschuß durch Titrieren mit Chlornatrium-

lösung bestimmt. Da demnach stets das „Chlorende" der Reaktion bestimmt wurde, mußte die Verhältniszahl zu hoch gefunden werden und daneben mußte sich auch die Okklusion der gelösten Stoffe durch das Chlorsilber bemerkbar machen. In zehn Versuchen fand Stas das Verhältnis:

$$Ag:NaCl = 100:54,2060 \text{ bis } 54,2093.$$

Im Mittel ist:

$$Ag:NaCl = 100:54,2078 \pm 0,0002.$$

4. Stas[54]), 1876—1882. In diesen Versuchen berücksichtigte Stas die Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser und bestimmte das Verhältnis des Silbers zum Chlornatrium in den ersten zwei Versuchen als den Mittelwert zwischen dem „Chlorende" und dem „Silberende", in den weiteren zwei Versuchen dadurch, daß er bis zum Hervorbringen der gleichen Chlorsilbertrübung durch Chlorionen einerseits und durch Silberionen andererseits titrierte.

In den vier Versuchen wurde das Verhältnis $Ag:NaCl = 100:54,2054$ bis 54,2091 gefunden. Korrigiert mit Rücksicht auf die geringe Menge der im Chlornatrium anwesenden Kieselsäure beträgt das Verhältnis:

$$Ag:NaCl = 100:54,2046.$$

Es ist interessant, die obigen Data mit dem von Richards und Wells[55]) gefundenen genauen modernen Werte zu vergleichen.

Es fanden, daß 100 Teilen Silber folgende Mengen Chlornatrium entsprechen:

Pelouze	54,141 ± 0,0063
Dumas	54,172 ± 0,0096
Stas, 1860	54,2078 ± 0,0002
Stas, 1882	54,2046 ± 0,00045
Clarke, allgemeines Mittel	54,2071 ± 0,00018
Richards und Wells, moderner Wert	54,185

Da es Stas nicht gelungen ist, die Okklusion von Chlornatrium durch das gefällte Chlorsilber zu verhindern, so mußte er den Wert zu hoch finden. Der auf seine Versuche basierte Mittelwert unterscheidet sich von der modernen Zahl um +0,022, während die primitiven Versuche von Dumas sich davon nur um —0,013 unterscheiden!

P) Bestimmung des Verhältnisses Ag:NaBr.

Stas[56]), 1876—1882. Die von Stas benutzte Methode zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Bromiden der Alkalimetalle und dem Silber wurde bei Gelegenheit der Bestimmung des Verhältnisses $Ag:NH_4Br$ eingehend beschrieben und diskutiert (siehe Artikel „Atomgewicht des Stickstoffs" Bd III, 3, S. 14 und 15 sub 10c). In vier Versuchen fand Stas

$$Ag:NaBr = 100:95,4383 \text{ bis } 95,4426.$$

Im Mittel ist das Verhältnis nach Clarke:

$$Ag:NaBr = 100:95,4405 \pm 0,007.$$

Stas selbst bringt eine Korrektion für die im Bromnatrium anwesenden $^3/_{100000}$ Kieselsäure an und das Verhältnis wird

$$Ag:NaBr = 100:95,4376.$$

Der moderne Wert läßt sich berechnen zu:

$$Ag:NaBr = 100:95,396;$$

experimentell ist er bisher noch nicht bestimmt worden.

Auch die Zahl von Stas ist infolge einer Okklusion des Bromnatriums durch das gefällte Bromsilber, wie die übrigen analogen Werte, zu hoch.

Q) Bestimmung des Verhältnisses KCl:AgCl.

1. Berzelius[57]), 1813, fand, daß 100 Teile Chlorkalium 192,4 Teile Chlorsilber gaben (Clarke gibt auf S. 43 unrichtig 194,2 an). Nach Marignac[58]) wird diese Zahl, auf das Vakuum reduziert, 192,32.

2. Marignac[58]), 1842, gibt zwei Bestimmungen des Verhältnisses KCl:AgCl an, welche 100:192,33 und 192,34 ergaben. Auf den luftleeren Raum reduziert, wird das Verhältnis

KCl : AgCl = 100 : 192,26 ± 0,003.

3. Marignac[59]), 1843. Weitere fünf Bestimmungen ergaben ihm das Verhältnis KCl:AgCl = 100:192,327 bis 192,374. Auf den luftleeren Raum korrigirt beträgt dasselbe:

KCl : AgCl = 100 : 192,269.

Clarke gibt an KCl:AgCl = 100:192,349 ± 0,006, doch entspricht diese Zahl nicht der Originalangabe von Marignac.

4. Maumené[60]), 1846, fand in drei Versuchen das Verhältnis

KCl : AgCl = 100 : 192,716—192,803.

Im Mittel beträgt dasselbe:

KCl : AgCl = 100 : 192,765 ± 0,017.

Es ist interessant, die obigen Data mit dem modernen, für dasselbe Verhältnis von Richards und Staehler[61]) gefundenen Werte zu vergleichen. Es fanden, daß 100 Teilen Chlorkalium folgende Mengen Chlorsilber entsprechen:

(Berzelius	192,32)
Marignac, 1842	192,26 ± 0,003
Marignac, 1843	192,349 ± 0,006
(Korrigierter Wert	192,269)
Maumené	192,765 ± 0,017
Clarke, allgemeines Mittel . . .	192,294 ± 0,0029
Richards und Staehler, moderner Wert	192,264

Diese Zahl fällt mit dem Mittelwert der auf das Vakuum korrigierten Resultate der ersten und der zweiten Versuchsreihe von Marignac genau zusammen, eines von den vielen Beispielen, wie genau Marignac mit seinen einfachen Mitteln arbeitete!

R) Ermittelung des Verhältnisses AgCl:NaCl.

Ältere Analysen liegen von Valentin Rose vor.

1. Berzelius[62]), 1811, fand, daß 100 Teile Chlornatrium 244,6 Teile Chlorsilber geben. Das Verhältnis ist:

AgCl : NaCl = 100 : 40,883.

2. Ramsay und Aston[63]), 1893, ermittelten bei Gelegenheit der Atomgewichtsbestimmung des Bors (siehe Bd. III, 1, S. 7 und 8) nebenbei auch das Verhältnis des Chlornatriums zu dem daraus zu erhaltenden Chlorsilber. In fünf Versuchen fanden sie das Verhältnis AgCl:NaCl = 100:40,850 bis 40,874. Im Mittel beträgt dasselbe:

AgCl : NaCl = 100 : 40,867 ± 0,0033.

Wenn wir diese Zahl mit der richtigen modernen von Richards und Wells[64]) vergleichen, die das Verhältnis ergab:

AgCl : NaCl = 100 : 40,780,

so sehen wir, daß die Zahl von Ramsay und Aston für unsere Atomgewichtsberechnungen vollständig unbrauchbar ist.

S) Ermittelung des Verhältnisses AgCl:AgBr.

Dieses Verhältnis ist nur von Dumas[65]), 1859, bestimmt worden, und zwar in einer nicht besonders genauen Weise. Dumas fand in drei Versuchen AgCl : AgBr = 100 : 130,974 — 131,092. Im Mittel ist das Verhältnis:

AgCl : AgBr = 100 : 131,030 ± 0,023.

Der moderne Wert: AgCl : AgBr = 100 : 131,0171 ist von Baxter[66]) sehr genau ermittelt worden.

T) Ermittelung des Verhältnisses AgCl:AgJ.

1. Berzelius[67]), 1829, fand in zwei Versuchen, daß 100 Teilen AgCl 163,292 und 163,360 Teile AgJ entsprechen. Daraus folgt im Mittel:

AgCl : AgJ = 100 : 163,326 ± 0,023.

2. Dumas[65]), 1859, fand in zwei Versuchen, daß 100 Teilen AgCl 163,770 und 163,793 Teile AgJ entsprechen. Im Mittel ist:

AgCl : AgJ = 100 : 163,782.

Das allgemeine Mittel beider Reihen ist:

AgCl : AgJ = 100 : 163,733 ± 0,0076.

Der moderne Wert:

AgCl : AgJ = 100 : 163,8131

ist von Baxter[68]) sehr genau ermittelt worden.

Stellen wir nun alle ermittelten oben angeführten Verhältnisse übersichtlich zusammen, die durch Analyse oder Synthese der links stehenden Verbindungen erhalten wurden.

A) $KClO_3$	KCl : 3O	=	60,846 :	39,154	± 0,00038
B) $KBrO_3$	KBr : 3O	=	71,3245 :	28,6755	± 0,0207
C) KJO_3	KJ : 3O	=	77,527 :	22,473	± 0,005
D) $NaClO_3$	NaCl : 3O	=	54,9295 :	45,0705	± 0,0029
E) $AgClO_3$	AgCl : 3O	=	74,920 :	25,080	± 0,0010
F) $AgBrO_3$	AgBr : 3O	=	79,651 :	20,349	± 0,0014
G) $AgJO_3$	AgJ : 3O	=	83,0229 :	16,9771	± 0,0009
H) AgCl	Ag : Cl	=	100 :	32,8418	± 0,0006
I) AgBr	Ag : Br	=	100 :	74,080	± 0,00057
K) AgJ	Ag : J	=	100 :	117,5345	± 0,0009
L)	Ag : KCl	=	100 :	69,1143	± 0,00013
M)	Ag : KBr	=	100 :	110,3459	± 0,0019
N)	Ag : KJ	=	100 :	153,6994	± 0,0178
O)	Ag : NaCl	=	100 :	54,2071	± 0,00018
P)	Ag : NaBr	=	100 :	95,4405	± 0,007
Q)	KCl : AgCl	=	100 :	192,294	± 0,0029
S)	AgCl : AgBr	=	100 :	131,030	± 0,023
T)	AgCl : AgJ	=	100 :	163,733	± 0,0076

Aus den ersten sieben Verhältnissen A, B, C, D, E, F, G lassen sich die Molekulargewichte der sieben Halogensalze ableiten, denn ihre Größen werden mit Hilfe von drei Atomen Sauerstoff direkt gemessen.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir auf einen Umstand hinweisen, der bisher unberücksichtigt geblieben ist. Es handelt sich darum, daß wir mathematisch den Beweis führen können, daß unter gleichen Verhältnissen die auf

die Sauerstoffbasis $O = 16$ bezogenen Atomgewichtszahlen genauer sind, als die auf die Wasserstoffeinheit bezogenen. Nehmen wir als Beispiel die Resultate der Analyse des Kaliumchlorats an. Das Verhältnis des Chlorkaliums zum Sauerstoff ist durch die folgenden Zahlen mit den danebenstehenden wahrscheinlichen Fehlern ausgedrückt. $KCl = 60,846 \pm 0,00038$ und $3O = 39,154 \pm 0,00038$. Nimmt man a) den Wasserstoff als Einheit an, so ist das Atomgewicht des Sauerstoffs und sein wahrscheinlicher Fehler $O = 15,879 \pm 0,0003$, nimmt man dagegen b) den Sauerstoff als Basis an, so ist $O = 16$, ohne jeden wahrscheinlichen Fehler. In beiden Fällen ist das Verhältnis:

$$\begin{array}{lccccccc} & & A & a & B & b & C & c \\ a) & 3O : KCl = & 39,154 & \pm 0,00038 : & 60,846 & \pm 0,00038 = & 47,637 & \pm 0,0003 : x \\ b) & 3O : KCl = & 39,154 & \pm 0,00038 : & 60,846 & \pm 0,00038 = & 48 & : x \end{array}$$

Wird der wahrscheinliche Fehler des vierten Gliedes, des x nach der Formel

$$e = \frac{\sqrt{\left(\frac{BCa}{A}\right)^2 + (Cb)^2 + (Bc)^2}}{A}$$

berechnet, so fällt im Falle b) der Ausdruck $(Bc)^2$ weg und der wahrscheinliche Fehler der das Molekulargewicht des Chorkaliums repräsentierenden Zahl wird $\pm 0,00086$, demnach geringer, wenn man sie auf $O = 16$, als der Wert $\pm 0,0073$, den man erhält, wenn man sie auf $H = 1$ bezieht.

a) Ermittelung der Molekulargewichte KCl, KBr, KJ, NaCl, AgCl, AgBr, AgJ. Die vorstehenden Molekulargewichte haben wir aus den durch nebenstehende Buchstaben bezeichneten Verhältnissen, selbstverständlich bei Annahme von $O = 16$, berechnet, doch haben wir, um mit Clarke, der seine Molekulargewichte auf $O = 15,879$ bezieht, parallel vorzugehen, seine „wahrscheinlichen Fehler" unverändert beibehalten, da sie ohnehin in beiden Fällen als einander nahezu proportional betrachtet werden können, was für unsere Zwecke vollkommen ausreicht.

(1)	KCl	aus	A =	74,593 ± 0,0073
(2)	KBr	„	B =	119,390 ± 0,0923
(3)	KJ	„	C =	165,589 ± 0,0382
(4)	NaCl	„	D =	58,500 ± 0,0050
(5)	AgCl	„	E =	143,387 ± 0,0066
(6)	AgBr	„	F =	187,884 + 0,0137
(7)	AgJ	„	G =	234,734 + 0,0134

b) Ermittelung des Atomgewichts des Silbers. Die sieben verschiedenen Werte für dasselbe werden aus den soeben ermittelten Molekulargewichten und den folgenden Verhältnissen abgeleitet:

1.	Wert aus L (Ag : KCl) und (1) (KCl)	Ag = 107,927 ± 0,0106
2.	„ „ M (Ag : KBr) und (2) (KBr)	108,196 ± 0,0837
3.	„ „ N (Ag : KJ) und (3) (KJ)	107,736 ± 0,0278
4.	„ „ O (Ag : NaCl) und (4) (NaCl)	107,919 ± 0,0079
5.	„ „ H (Ag : Cl) und (5) (AgCl)	107,939 ± 0,0050
6.	„ „ J (Ag : Br) und (6) (AgBr)	107,930 ± 0,0092
7.	„ „ K (Ag : J) und (7) (AgJ)	107,906 ± 0,0062
	Allgemeines Mittel	Ag = 107,924 ± 0,0031

Von diesen sieben Werten zeigen fünf eine gute Übereinstimmung, die übrigen zwei Werte, 2. und 3., sind aus Verhältnissen abgeleitet, an deren Ermittelung sich Stas nur zum Teil beteiligt hat, doch kommen sie, infolge ihrer großen Unsicherheit, im Endresultat nur wenig zur Geltung.

Bei den weiteren Berechnungen müssen wir aber von dem Verfahren von Clarke noch etwas mehr abweichen. So zeigt Clarke, daß der 1. Wert für das Atomgewicht des Silbers aus dem Verhältnis Ag:KCl abgeleitet wurde. Wenn wir aber für das Molekulargewicht des Chlorkaliums einen der drei Werte aus dem Verhältnis Ag:KCl ableiten wollen, so muß ein Silberwert angewandt werden, der aus anderen Verhältnissen herrührt, um nicht einen Teil unseres Resultats im vorhinein anzunehmen. Clarke berechnet nun für das Atomgewicht des Silbers sieben Mittelwerte aus sechs der obigen Werte, indem er stets einen derselben ausläßt. Dieselben schwanken zwischen Ag = 107,916—107,930.

Wir werden uns hingegen diese „petitio principii" hier erlauben, erstens, um die Rechnung zu vereinfachen, zweitens, um den internationalen Atomgewichtszahlen näher zu kommen, und werden bei allen weiteren Rechnungen von dem Atomgewichte **Ag = 107,930** ausgehen, denn dieser ohnehin „antike" Wert besitzt eine nur historische Berechtigung, indem er von Stas aus seinen sämtlichen Bestimmungen als der wahrscheinlichst richtige abgeleitet wurde.

c) Ermittelung der Atomgewichte der Silberhalogenide und der Atomgewichte der Halogene. Das Molekulargewicht des Chlorsilbers und das Atomgewicht des Chlors wird aus den folgenden Verhältnissen abgeleitet. Die wahrscheinlichen Fehler sind aber jetzt zum Teil nur approximativ genau.

1. Aus E oder (5) (AgCl:3O)	AgCl =	143,387 ± 0,0066
2. aus H (Ag:Cl) und Ag = 107,93		143,376 ± 0,0052
(Clarke erhält mit Ag = 107,916		143,360 ± 0,0052)
3. aus Q (KCl:AgCl) und (1) (KCl:3O)		143,438 ± 0,0156
4. aus S (AgCl:AgBr) und (6) (AgBr:3O)		143,390 ± 0,0271
5. aus T (AgCl:AgJ) und (7) (AgJ:3O)		143,364 ± 0,0105
Allgemeines Mittel	AgCl =	143,371 ± 0,0036
Nach Abzug des Atomgewichts des Silbers	Ag =	107,930
wird das Atomgewicht des Chlors	**Cl =**	**35,441**
Aus Clarkes Daten ergibt sich	Cl =	35,447 ± 0,0048

und das ist der von der Atomgewichtskommission angenommene abgerundete Wert Cl = 35.45.

Der klassische Wert von Stas, Cl = 35,457, wurde unter besonderer Berücksichtigung des Verhältnisses 1, welches das Molekulargewicht AgCl = 143,387 ergab, abgeleitet.

Die moderne genaue, von Richards und Wells 1905 ausgeführte Bestimmung ergab einen Wert, der auf den alten Silberwert Ag = 107,930 bezogen, Cl = 35,473 beträgt.

Da unser Wert Cl = 35,441 ohnehin unrichtig und dazu noch zu niedrig ist, so wollen wir unseren weiteren Berechnungen, der besseren Übereinstimmung halber, den Clarkeschen Wert Cl = 35,447 ± 0,0048 zugrunde legen.

Das Molekulargewicht des Bromsilbers und das Atomgewicht des Broms wird aus den folgenden drei Verhältnissen abgeleitet:

1. Aus F oder (6) (AgBr:3O)	AgBr = 187,884 ± 0,0137
2. aus I (Ag:Br) und Ag = 107,93	187,885 ± 0,0050
(Clarke erhält mit Ag = 107,922	187,871 ± 0,0050)
3. aus S (AgCl:AgBr) und (5) (AgCl:3O)	187,880 ± 0,0339
Allgemeines Mittel	AgBr = 187,884 ± 0,0054
(Aus Clarkes Daten ergibt sich	AgBr = 187,879 ± 0,0054)
Nach Abzug des Atomgewichts des Silbers von unserem Mittel	Ag = 107,930
erhält man das Atomgewicht des Broms	**Br = 79,954**
Aus Clarkes Daten ergibt sich	Br = 79,949 + 0,0062

Der klassische Wert von Stas*), Br = 79,952 resp. 79,955, wurde übereinstimmend aus dem Verhältnis 1) und 2) abgeleitet und von der Atomgewichtskommission zu Br = 79,96 „aufgerundet".

Es ist zu bemerken, daß der von uns abgeleitete „antike" Wert für das Atomgewicht des Broms, Br = 79,954, dem genauen Werte Br = 79,953, welcher aus den schönen modernen Untersuchungen von Baxter, unter Annahme des „antiken" Silberwertes Ag = 107,930, abgeleitet wurde, von allen „antiken" Atomgewichten der fundamentalen Elemente am nächsten kommt.

Das Molekulargewicht des Jodsilbers und das Atomgewicht des Jods kann aus den folgenden drei Verhältnissen abgeleitet werden.

1. Aus G oder (7) (AgJ:3O)	AgJ = 234,734 ± 0,0134
2. aus K (Ag:J) und Ag = 107,930	234,785 ± 0,0079
(Clarke erhält mit Ag = 107,930	234,784 ± 0,0079)
3. aus T (AgCl:AgJ) und (5) (AgCl:3O)	234,774 + 0,0153
Allgemeines Mittel	AgJ = 234,772 ± 0,0062
Nach Abzug des Atomgewichts des Silbers	Ag = 107,930
erhält man das Atomgewicht des Jods	**J = 126,842** ± 0,0069
Clarkes Data ergeben	J = 126,847

Der klassische Wert von Stas J = 126,850 wurde von ihm aus den Verhältnissen 1 und 2 abgeleitet und der Wert J = 126,85 wurde von der Atomgewichtskommission noch im Jahre 1904 in die Tabelle aufgenommen. Seit 1905 wird er durch den modernen Wert J = 126,97 ersetzt, welcher sich aus den ersten neuen Untersuchungen über das Atomgewicht des Jods ergab. Die moderne von Baxter 1905 bestimmte und auf Ag = 107,930 bezogene Zahl beträgt J = 126,985.

Das Molekulargewicht des Chlornatriums wird aus den folgenden zwei Verhältnissen abgeleitet.

1. Aus D oder (4) (NaCl:3O)	NaCl = 58,500 ± 0,0050
2. aus O (Ag:NaCl) und Ag = 107,930	58,506 + 0,0079
(Clarke erhält mit Ag = 107,925	58,503 + 0,0079)
Allgemeines Mittel	NaCl = 58,502 + 0,0016

Das Molekulargewicht des Bromnatriums ist:

Aus P(Ag:NaBr) und Ag = 107,930	NaBr = 103,009 ± 0,0031
(Clarke berechnet mit Ag = 107,924	103,003 + 0,0031)

*) Stas führt in seiner Übersicht (Oeuvres I, 441) das Atomgewicht Br = 79,952 an. An vielen anderen Stellen seiner Werke (Oeuvres I, 440, 749, 1865 und I, 811, 1881) sagt er, daß das Atomgewicht des Broms zwischen Br = 79,945—79,965 liegt und im Mittel Br = 79,955 beträgt. Die Zahl Br = 79,951 betrachtet er als das Mittel seiner Resultate und derjenigen von Marignac (Oeuvres I, 749).

Für das Atomgewicht des **Natriums** erhält man:

1. Aus dem Molekulargewicht des Chlornatriums		NaCl = 58,502 ± 0,0016
nach Abzug des Atomgewichts des Chlors		Cl = 35,447 ± 0,0048
das Atomgewicht des Natriums, erster Wert	1.	Na = 23,055 ± 0,0051
2. Aus dem Molekulargewicht des Bromnatriums		NaBr = 103,009 ± 0,0031
nach Abzug des Atomgewichts des Broms		Br = 79,954 ± 0,0062
das Atomgewicht des Natriums, zweiter Wert	2.	Na = 23,055 ± 0,0069
Im Mittel ist das Atomgewicht des Natriums		**Na = 23,055 ± 0,0046**

Clarke berechnet auf H = 1 Na = 22,881 und findet, wenn er diese Zahl für O = 16 umrechnet, daß Na = 23,048 wird. Hier liegt jedoch offenbar ein Rechenfehler vor, denn die richtig umgerechnete Zahl beträgt Na = 23,055, welche mit unserer obigen Zahl zusammenfällt.

Stas berechnete 1865 die Zahl Na = 23,043. Die Atomgewichtskommission hat die zufälligerweise fehlerhafte Clarkesche Zahl zu Na = 23,05, „aufgerundet", hätte aber eigentlich die Zahl Na = 23,06 annehmen sollen.

Alle diese Zahlen sind unrichtig und zwar zu hoch, denn aus der von Richards und Wells 1905 ausgeführten modernen und exakten Arbeit folgt daß die auf Ag = 107,930 bezogene Zahl Na = 23,008 beträgt.

Zur Berechnung des Atomgewichts des Kaliums müssen wir zunächst die Molekulargewichte des Chlorkaliums, des Bromkaliums und des Jodkaliums ableiten.

Das Molekulargewicht des Chlorkaliums erhält man aus den folgenden drei Verhältnissen:

1. Aus A oder (1) (KCl:3O)	KCl = 74,593 ± 0,0073
2. aus L (Ag:KCl) und Ag = 107,93	74,595 ± 0,0022
(Clarke erhält mit Ag 107,924	74,591 ± 0,0022)
3. aus Q (KCl:AgCl) und (5) (KCl:3O)	74,567 ± 0,0049
Allgemeines Mittel	KCl = 74,590 ± 0,0019

Das Molekulargewicht des Bromkaliums ergibt sich aus den folgenden zwei Verhältnissen:

1. Aus B oder (2) (KBr:3O)	KBr = 119,390 ± 0,0923
2. aus M (Ag:KBr) und Ag = 107,930	119,096 ± 0,0073
(Clarke erhält mit Ag = 107,923	119,089 + 0,0073)
Allgemeines Mittel	KBr = 119,098 ± 0,0073
Clarke*) erhält infolge eines Rechenfehlers	KBr = 119,101 ± 0,0073

*) Clarke in seiner „Recalculation" S. 56 führt die auf H = 1 bezogenen Molekulargewichtswerte für das Bromkalium KBr = 118,487 ± 0,0923 und 118,188 ± 0,0073 an. Nach der Methode der kleinsten Quadrate zieht er, infolge eines Rechenfehlers, das Mittel KBr = 118,200 ± 0,0073, während der richtige Wert KBr = 118,190 beträgt. Durch Abzug des Atomgewichts des Broms Br = 79,344 ± 0,0062 erhält er das Atomgewicht K = 38,856, der richtige Wert ist aber K = 38,846. Nun werden die aus dem Chlorid, Bromid und Jodid erhaltenen drei Werte, K = 38,846 ± 0,0078, 38,856 ± 0,0096 und 38,734 ± 0,0086, zu einem allgemeinen Mittel kombiniert, wobei Clarke den unrichtigen Wert K = 38,817 ± 0,0051 erhält. Wird aber das mittlere Glied durch die richtige Zahl 38,846 ± 0,0096 ersetzt, so erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate als allgemeines Mittel:

statt K = 38,817 den richtigen Wert K = 38,809 ± 0,0051 für H = 1

oder

statt K = 39,112 den richtigen Wert K = 39,105 für O = 16.

Dieser Fehler zieht sich durch das ganze Werk von Clarke, wo das Atomgewicht des Kaliums in Betracht kommt!

Das Molekulargewicht des Jodkaliums ergibt sich aus den folgenden zwei Verhältnissen:

1. Aus C oder (3) (KJ:3O)	KJ = 165,589 ± 0,0382
2. aus N (Ag:KJ) und Ag = 107,930	165,888 ± 0,0052
(Clarke erhält mit Ag = 107,926	165,882 ± 0,0052
Allgemeines Mittel	KJ = 165,883 ± 0,0051

Für das Atomgewicht des Kaliums erhält man aus den Molekulargewichten der drei Halogensalze drei Werte.

1. Aus dem Molekulargewicht des Chlorkaliums		KCl = 74,590 ± 0,0019
nach Abzug des Atomgewichts des Chlors		Cl = 35,447 ± 0,0048
das Atomgewicht des Natriums, erster Wert	1.	K = 39,143 ± 0,0078
2. Aus dem Molekulargewicht des Bromkaliums		KBr = 119,098 ± 0,0073
nach Abzug des Atomgewichts des Broms		Br = 79,954 ± 0,0054
das Atomgewicht des Kaliums, zweiter Wert	2.	K = 39,144 ± 0,0096
3. Aus dem Molekulargewicht des Jodkaliums		KJ = 165,883 ± 0,0051
nach Abzug des Atomgewichts des Jods		J = 126,842 ± 0,0069
das Atomgewicht des Kaliums, dritter Wert	3.	K = 39,041 ± 0,0086

Werden die drei angeführten Werte nach der Methode der kleinsten Quadrate kombiniert, so erhält man:

Aus KCl	K = 39,143 ± 0,0078
aus KBr	39,144 ± 0,0096
aus KJ	39,041 ± 0,0086
Allgemeines Mittel	**K = 39,115** ± 0,0051

Clarke erhält mit seinen Daten für O = 16 als allgemeines Mittel den unrichtigen Wert K = 39,112, die richtige Zahl von Clarke sollte K = 39,105 sein.

Unsere Zahl sowie die unrichtige Zahl von Clarke stimmt merkwürdig genau mit der Zahl überein, welche sich aus den äußerst genauen, modernen und mustergültigen, 1907 publizierten Untersuchungen von Richards und Staehler sowie von Richards und Mueller, die einerseits vom Chlorkalium, andererseits vom Bromkalium ausgingen, ergibt. Das Resultat der von ihnen ausgeführten, ausgezeichnet übereinstimmenden vier Bestimmungsreihen ergibt, auf Ag = 107,930 bezogen, K = 39,1139.

Die Übereinstimmung der alten Zahl mit der modernen Zahl ist aber nur zufällig, denn von den „antiken" Werten sollten die auf das Jodkalium bezogenen verworfen werden, da die benutzten Jodpräparate von sehr ungleicher Reinheit waren, dann würde aber der Kaliumwert aus dem Chlorid und Bromid übereinstimmend K = 39,144 betragen.

Die internationale Atomgewichtskommission hat den von ihr empfohlenen Kaliumwert K = 39,15 offenbar ausschließlich aus dem von Stas 1865 ermittelten Verhältnis Ag:KBr (siehe M, 2) und aus dem Verhältnis Ag:KCl (siehe L, 2 d), dessen Publikation erst nach seinem Tode erfolgte, abgeleitet. Aus dem ersten folgt KBr = 119,096 — Br = 79,952 = 39,145 und aus dem zweiten KCl = 74,605 — Cl = 35,455 = 39,150. Der Mittelwert ist K = 39,15.

Wir lassen hier eine übersichtliche Zusammenstellung der von uns berechneten Atomgewichtswerte der sechs fundamentalen Atomgewichte folgen und zum Vergleich führen wir die Resultate der Berechnungen, welche von Clarke mit den Daten aller Autoren, von Stas[3]) selbst mit seinen Daten aus dem Jahre 1865 und ferner von Ostwald[4]), van der Plaats[5]),

und Thomsen[6]) auf Grund der Data von Stas erhalten wurden. Bei den letzteren Daten haben wir die überflüssige vierte Dezimalstelle gekürzt. Schließlich folgen die Data der internationalen Atomgewichtskommission und die modernen, aber ebenfalls auf den antiken Wert Ag = 107,93 bezogenen Data von Richards und seiner Schule.

Unter Clarke 1902 ist das Resultat einer Neuberechnung der sechs fundamentalen Atomgewichte und des Stickstoffs angeführt, welche von Clarke[69]) nach einer neuen Methode im Jahre 1902 vorgenommen wurde. Ihr Prinzip bestand darin, daß die Verhältnisse möglichst aller der genannten Elemente zueinander in Rechnung gezogen werden. Clarke kombinierte 30 Verhältnisse zu 30 Gleichungen und diese ergaben sieben normale Gleichungen, an welchen alle sieben Elemente beteiligt sind. Im übrigen verweise ich auf die interessante Originalabhandlung.

Um ferner zu zeigen, wie genaue Resultate Marignac im Jahre 1843 mit seinen einfachen Mitteln und besonders mit seiner Wage, welche die Bruchteile der Milligramme nicht mehr anzeigte, erhielt, habe ich auch die von ihm ermittelten Atomgewichte zusammengestellt.

Übersicht der verschiedenen „antiken" Werte der fundamentalen Atomgewichte.

	Brauner	Clarke 1897	Clarke 1902	Stas 1865	Ostwald 1885	v. d. Plaats A*) 1893
Ag	107,930	107,924	107,953	107,930	107,938	107,920
K	39,115	39,105**)	39,157	39,137	39,136	39,141
Na	23,055	23,055***)	23,064	23,043	23,058	23,045
Cl	35,441	35,447	35,452	35,457	35,453	35,452
Br	79,954	79,949	79,969	79,955	79,963	79,941
J	126,842	126,847	126,866	126,850	126,864	126,845

	Van der Plaats B†) 1893	Thomsen 1894	Berzelius 1845	Marignac 1843	Richards Schule††) seit 1904	Intern. At.-Gew. Komm.
Ag	107,924	107,930	107,973	107,921	107,930	107,93
K	39,140	39,151	39,108	39,115	39,114	35,15
Na	23,044	23,054	23,178	—	23,008	23,05
Cl	35,457	35,449	35,462	35,456	35,473	35,45
Br	79,955	79,951	79,970	79,970†††)	79,953	79,96
J	126,849	126,856	126,879	125,843	126,985	126,97

Aus der obigen Zusammenstellung sieht man, daß die Fortschritte, welche unsere genaue Kenntnis der Atomgewichte gerade der fundamentalen Ele-

*) In dieser Berechnung gab van der Plaats den einzelnen „Verhältnissen" das gleiche „Gewicht".

**) Clarke gibt die unrichtige Zahl K = 39,112 an.

***) Clarke gibt unrichtig Na = 23,048 an.

†) In dieser Berechnungsart gab van der Plaats den einzelnen Verhältnissen „Gewichte", die dem Quadrat ihrer wahrscheinlichen Fehler umgekehrt proportional waren.

††) Dies sind die weiter unten abgeleiteten, seit 1904 ermittelten „modernen", aber auf Ag = 107,93 bezogenen Atomgewichte.

†††) Marignac fand für das Brom die drei Werte Br = 79,944—79,968—79,998, aber den obigen Mittelwert rundet er, als Proutianer, zu Br = 80,0 auf.

mente seit dem Erscheinen der Arbeit von Marignac im Jahre 1843 bis zum Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts gemacht hat, nicht so groß sind, wie fast allgemein angenommen wird. Man sieht sogar, daß die von Marignac mit sehr einfachen Mitteln erhaltenen Werte zum Teil den richtigen Werten näher liegen, als die von Stas erhaltenen, zum Teil den letzteren nur unbedeutend nachstehen. Auch der von Marignac (1843) gefundene Wert für das Atomgewicht des Stickstoffs N = 14,02 oder rund 14,00 liegt dem richtigen Werte 14,01 viel näher als der klassische, lange für sehr genau bestimmt angesehene Wert von Stas N = 14,045. Es hat sich nach und nach gezeigt, daß die einst sehr bewunderten und für unübertrefflich gehaltenen Atomgewichtswerte von Stas viel weniger genau sind, als man allgemein annahm. Der Grund davon läßt sich in dem einen Satze zusammenfassen: Stas hat den kardinalen Fehler gemacht, daß er mit zu großen Substanzmengen gearbeitet hat. Er wollte durch genaue Wägung großer Substanzmengen die Wägungsfehler und auch die übrigen Versuchsfehler auf das Minimum reduzieren, doch, um nicht mit ungeheuren Mengen von Flüssigkeiten arbeiten zu müssen, führte er seine Fällungen in zu konzentrierten Lösungen aus und es war ihm deshalb nicht möglich, die ihm zum Teil bekannten, durch „Adsorption" oder „Okklusion" fremder Stoffe in den Niederschlägen entstehenden Fehler zu beseitigen. Ja, er vergrößerte diese Fehlerquelle besonders in seinen letzten Arbeiten dadurch, daß er in die in einem Fällungsgefäß enthaltene Silbernitratlösung die Chloride und Bromide des Ammoniums sowie des Natriums nicht in der Form von wäßriger Lösung, sondern im festen Zustande hineinbrachte. In diesem Falle mußte die Okklusion im höchsten Maße stattfinden, da nur undissoziierte Salze, nicht aber ihre Ionen okkludiert werden.

Die Fehlerquellen der Stasschen Versuche wurden erst in neuester Zeit von Richards und seinen Schülern und Mitarbeitern entdeckt und näher studiert. Damit beginnt eine neue Epoche der Stöchiometrie, welche wir die Epoche der modernen Atomgewichtsbestimmungen nennen wollen.

Zweite Abteilung. Moderne Atomgewichtswerte.

Lord Rayleigh fand schon 1894, daß der argonfreie, auf chemischem Wege bereitete Stickstoff eine geringere, dem Atomgewicht N = 14,0 besser entsprechende Dichte besitzt, als der argonhaltige Stickstoff aus der Luft, dessen Dichte wiederum der Stasschen Zahl N = 14,04 besser entspricht. Auch Ramsay sprach 1897 in der Versammlung von Toronto Zweifel an der Richtigkeit der Stasschen Stickstoffzahl aus.

Scott[70]) erkannte 1897, daß ein von Dumas und Stas begangener Fehler bei der Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs von diesen Chemikern unberücksichtigt geblieben ist. Wird er korrigiert, so wird C = 12,001 statt C = 12,01. In demselben Jahre kam Leduc[70a]) auf Grund der Bestimmung der Dichte des Stickstoffs zu dem Ergebnis, daß das Atomgewicht des Stickstoffs N = 14,005 beträgt, wenn O = 16 und daß der Wert von Stas N = 14,044 nicht richtig sein kann. Aus den für eine Okklusion von Sauerstoff im Silber von Stas korrigierten Daten leitet er die folgenden Atomgewichte ab: H = 1,0076, Cl = 35,470 und Ag = 107,916. Im Jahre 1900 erkannte Scott zum erstenmal auf chemischem Wege, daß das Atomgewicht des Stickstoffs von Stas unrichtig bestimmt wurde und daß der alte Wert

durch die Zahl N = 14,01 ersetzt werden muß (siehe Bd. III, 3, S. 17—19). Im Jahre 1902 fand Ladenburg und gleichzeitig auch Scott, daß Stas einen weiteren Fehler beging, indem er das Atomgewicht des Jods um mehr als 0,1 zu niedrig bestimmte, und diese Beobachtung wurde von Köthner und Aeuer (1904) sowie von Baxter (1904—5) vollinhaltlich bestätigt (siehe weiter beim Atomgewicht des Jods). Cooke und Richards fanden 1887 einen bedeutend größeren Wert für das Atomgewicht des Wasserstoffs, als ihn Stas (1865) annahm, und bei der Ausführung seiner langen, seit 1887 begonnenen Reihe von modernen, genauen Atomgewichtsbestimmungen einer großen Anzahl von Elementen regten sich in Richards und seinen Mitarbeitern nach und nach berechtigte Zweifel darüber, daß die von Stas ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen in Wirklichkeit so genau sind, als man allgemein bis zu dieser Zeit annahm. So konnte z. B. Richards aus dem Strontiumchlorid nicht dasselbe Atomgewicht des Strontiums ableiten, wie aus dem Strontiumbromid, und er erkannte endlich, daß dieser Mangel an Übereinstimmung dem Umstande zuzuschreiben ist, daß das Verhältnis des Silbers zum Chlor oder das Atomgewicht des Chlors von Stas ungenau bestimmt wurde. In seiner mit Wells ausgeführten großen und klassischen Untersuchung, die weiter unten besprochen werden wird, wurde der unzweifelhafte Nachweis erbracht, daß Stas das Atomgewicht des Chlors um 0,015 zu niedrig, dagegen dasjenige des Natriums um 0,035 zu hoch fand. Um etwa dieselbe Zeit begann man daran zu zweifeln, daß das von Stas bestimmte Atomgewicht des Silbers Ag = 107,93 richtig ist. So nahm z. B. Ostwald[71]) im Jahre 1885 an, daß die von ihm abgeleitete Zahl Ag = 107,9376 einen wahrscheinlichen Fehler von nur ±0,0037 besitzt, und da die Abweichung vom Mittel in drei unter fünf Fällen kleiner ist, als der aus den Einzeldaten der Versuche berechnete wahrscheinliche Fehler, so folgerte er daraus, „daß keine der fünf Methoden, welche Stas benutzte, eine konstante Fehlerquelle hatte". Mathematisch war dieser Schluß wohl richtig, chemisch aber leider nicht, wie wir allerdings erst etwa 20 Jahre später erfuhren. Es muß hier ausdrücklich bemerkt werden, daß das Verdienst, wiederholt darauf hingewiesen zu haben, daß das Atomgewicht des Silbers Ag = 107,93 mit Rücksicht auf unsere Sauerstoffbasis O = 16 zu hoch, also unrichtig bestimmt ist und durch einen kleineren Wert ersetzt werden muß, Guye[72]) angehört. Die von ihm angeführten Gründe werden weiter unten kritisch besprochen werden.

Bestimmung des Atomgewichts des Silbers.

Es muß als ein besonderes Verdienst von Richards und seinen Mitarbeitern hervorgehoben werden, daß sie mit höchster, moderner Genauigkeit eine Reihe von Verhältnissen bestimmt haben, welche bereits hinreichen, um aus denselben die modernen Werte der fundamentalen Atomgewichte Ag, Cl, Br, J, Na, K abzuleiten.

Für unsere Zwecke ist die genaue Bestimmung des Atomgewichts des Silbers von besonderer Wichtigkeit. Das Atomgewicht des Sauerstoffs O = 16 ist die primäre Basis unserer Atomgewichte („primary Standard"), und von den übrigen Atomgewichten ist dasjenige des Silbers das wichtigste als sekundäre Basis („secondary Standard"), denn nur wenige von den genau bestimmten Atomgewichten der übrigen Elemente beziehen sich direkt auf das Atomgewicht des Sauerstoffs, die meisten Atomgewichte beziehen sich

entweder auf das Silber oder auf die mit demselben, wie wir schon oben sahen, sehr eng zusammenhängenden Atomgewichte des Chlors und des Broms. Es hat noch niemand versucht, das Atomgewicht des Silbers durch direkte Bestimmung seines Verhältnisses zum Sauerstoff zu ermitteln, z. B. durch Wägen oder Messen des im Silberoxyd enthaltenen Sauerstoffs. Die bisherige Bestimmung seines Atomgewichts geschah nur auf Umwegen, wie wir im ersten Teile dieses Artikels gezeigt haben. Für die Analysen der Chlorate, Bromate und Jodate der Elemente K, Na, Ag liegt bis jetzt kein die nötige moderne Genauigkeit besitzender Wert vor, aber einige von diesen Salzen werden gegenwärtig von Richards und seinen Mitarbeitern untersucht. Die obigen drei Sauerstoffsalze des Silbers sind dazu kaum geeignet und es können höchstens die Salze $KClO_3$, $KBrO_3$, $NaClO_3$ und $NaBrO_3$ in Betracht kommen. Aber die anscheinend einfache Überführung, z. B. des Kaliumchlorats in Chlorkalium, in ihren beiden Formen (siehe A in der ersten Abteilung), schließt so viele Fehlerquellen ein, daß es wohl noch längere Zeit dauern wird, bevor die auftretenden Schwierigkeiten völlig beseitigt sein und wir eine Reihe von gerade diesen Verhältnissen, allgemein $RX:3O$ entsprechenden, einwandfreien, modern genauen Werten besitzen werden.

Wir besitzen aber bereits ein mit moderner Genauigkeit bestimmtes Verhältnis, aus welchem das moderne Atomgewicht des Silbers abgeleitet werden kann, denn dasselbe gestattet die Beziehung des Silbers als sekundärer Basis der Atomgewichte, zum Sauerstoff als primärer Basis der Atomgewichte direkt zu ermitteln. Es ist die Synthese des Silbernitrats aus reinem Silber oder die Ermittelung des Verhältnisses $Ag:NO_3$. Sogar gegenüber dem idealen Verhältnis $Ag_2:O$ besitzt es den Vorteil, daß, während in diesem die bedeutende Größe $Ag = 108$ mit der geringen Größe $\frac{1}{2}O = 8$ gemessen wird, in dem Verhältnis $Ag:NO_3$ die Größe $Ag = 108$ mit der Größe $NO_3 = 62$ gemessen wird, die zu $^{48}/_{62}$ aus der primären Basis O und nur zu $^{14}/_{62}$ aus N besteht. Das Atomgewicht des Stickstoffs ist aber mit großer Genauigkeit direkt mit der Basis $O = 16$ gemessen worden und von seiner eventuellen Unsicherheit kommen in dem Verhältnis $Ag:NO_3$ ebenfalls nur $^{14}/_{62}$ zur Geltung.

Durch die moderne Synthese des Silbernitrats ist das Verhältnis des Silbers zum Sauerstoff in viel direkterer und prinzipiell richtigerer Weise ermittelt worden, als wenn man zunächst das Verhältnis $KClO_3:KCl$ oder $KCl:3O$ und weiter erst das Verhältnis $KCl:Ag$ bestimmen würde, denn erstens ist diese Bestimmung der Beziehung $3O:Ag$ eine nur indirekte und zweitens ist nicht a priori vorauszusetzen, daß das aus dem Kaliumchlorat dargestellte Chlorkalium dem auf mühsamem Wege dargestellten und im Stickstoffstrome geschmolzenen, chemisch reinen, sozusagen idealen Chlorkalium in allen Punkten entsprechen und besonders genau dieselbe prozentische Zusammensetzung besitzen wird. Im Gegenteil ist dies sogar sehr zweifelhaft, denn Richards und Staehler fanden (siehe beim Atomgewicht des Kaliums, weiter unten), daß das Kaliumchlorat als Ausgangsmaterial für die Reindarstellung des „atomgewichtsreinen" Chlorkaliums nicht geeignet ist und sie gingen deshalb vom Natriumnitrat aus.

Die moderne Synthese des Silbernitrats bedeutet deshalb den wichtigsten Schritt zur Bestimmung der modernen Werte der Atomgewichte der fundamentalen Elemente und einer bedeutenden Anzahl der auf dieselben bezogenen übrigen Elemente. Dieselbe wurde von Richards und Forbes[73])

ausgeführt und im April 1907 publiziert und sie wurde von uns bereits beim Atomgewicht des Stickstoffs besprochen. Wir können auf die Einzelheiten dieser meisterhaft ausgeführten Untersuchung hier nicht näher eingehen, sondern verweisen auf die Originalabhandlung und bemerken nur, daß aus den unten angegebenen Mengen völlig reinen Silbers die danebenstehenden Mengen von geschmolzenem Silbernitrat erhalten wurden. Die Wägungen sind selbstverständlich für das Vakuum korrigiert.

Ag g	$AgNO_3$ geschmolzen g	100 Teile Ag geben $AgNO_3$
6,14837	9,68249	157,481
4,60825	7,25706	157,480
4,97925	7,84131	157,480
9,07101	14,28503	157,480
9,13702	14,38903	157,481
9,01782	14,20123	157,480
	Mittelwert	157,480 + 0,0001

Wir haben schon a. a. O. gesagt, daß die Prüfung, ob hier das reine Individuum $AgNO_3$ frei von allen Beimengungen vorliegt, das Höchste vorstellt, was auf dem Gebiete der modernen Atomgewichtsbestimmungen geleistet wurde und daß jede abgekürzte Beschreibung des geistreichen Verfahrens dem brillanten Werke der Verfasser unrecht tun würde. Es wurde gefunden, daß die aus 100 g Silber erhaltenen 157,480 g Silbernitrat an okkludierter oder gelöster Luft 0,000 g, an zurückgehaltenem Wasser 0,0016 g und an Ammoniumnitrat 0,0007 g enthielten, dagegen kein Nitrit und keine freie Salpetersäure enthielten, so daß das Gewicht des reinen aus 100 g Ag erhaltenen $AgNO_3$ 157,478 g beträgt. Da die gefundenen Korrektionen Maximalwerte sind, so kann der wahre Wert nicht unter 157,478 liegen und auch nicht höher sein, als der unkorrigierte Wert 157,480, und deshalb drücken die Verfasser das Verhältnis wie folgt aus:

$$Ag : AgNO_3 = 100 : 157,479.$$

Da wir nun das direkt auf die Sauerstoffbasis O = 16 bezogene Atomgewicht des Stickstoffs recht genau kennen (siehe Bd. III, 3) und wissen, daß es N = 14,010 beträgt, was auch die neuesten Bestimmungen von Gray[74]) noch weiter bestätigen, so können wir das Atomgewicht des Silbers mit einer viel größeren Genauigkeit, als es bisher möglich war, ableiten. Ist N = 14,010, so ist NO_3 = 62,010 und aus dem Verhältnis 57,479 : 100 = 62,010 : x ergibt sich als das moderne Atomgewicht des Silbers der Wert

Ag = 107,883 (I).

Dieser Wert wird durch die geringe Unsicherheit des Atomgewichts des Stickstoffs nur unbedeutend beeinflußt, denn, sollte es sich ergeben, daß das Atomgewicht des Stickstoffs N = 14,009 oder sogar nur N = 14,008 beträgt, so würde das Atomgewicht des Silbers nur auf Ag = 107,881 bezw. Ag = 107,879 herabsinken. In allen Fällen bleibt aber die zweite Dezimalstelle des Silberwertes unverändert und die geringe, nur wenige Einheiten der dritten Dezimalstelle betreffende Unsicherheit ist ein ganz unbedeutender Nachteil im Vergleich mit dem großen Vorteil, daß wir beim Ersetzen des antiken Wertes für das Atomgewicht des Silbers Ag = 107,930 durch den modernen Wert Ag = 107,883 um volle fünf Einheiten der zweiten Dezimalstelle dem wahren, auf O = 16 bezogenen Werte näher gekommen sind.

Bei der oben als möglich angedeuteten geringen Änderung der dritten Dezimalstelle des neuen Silberwertes — bei der Bestimmung der Naturkonstanten haftet denselben stets eine mit weiterem Fortschritt unserer Messungen abnehmende Unsicherheit an — werden die Elemente mit kleineren Atomgewichten als dasjenige des Silbers, falls nur hinreichend exakte Bestimmungen vorliegen, mit zwei genauen Dezimalen und einer geringen Unsicherheit in der dritten angeführt werden können, während bei den höchsten Atomgewichten diese Unsicherheit stets weniger als eine Einheit der zweiten Dezimalstelle betragen wird.

Das von uns angeführte Argument für das neue Atomgewicht des Silbers konnte Guye [72]) beim Erscheinen seiner Publikationen nicht bekannt sein. Aus den „antiken" Synthesen des Silbernitrats und dem mit dem modernen Werte zufälligerweise gut übereinstimmenden Mittelwert derselben berechnet Guye mit glücklicher Hand das Atomgewicht des Silbers Ag = 107,882. Die von ihm angeführten übrigen Argumente wollen wir hier einer Analyse unterwerfen.

a) Guye fand mit Ter-Gazarian [72]), daß man aus dem Kaliumchlorat das Chlorkalium durch beliebig oft wiederholtes Umkristallisieren nicht entfernen kann, da das Kaliumchlorat stets etwa $^{27}/_{100000}$ Kaliumchlorid als „feste Lösung" enthält. Nach Anbringung einer Korrektion an dem Stasschen Werte erhält man statt $KCl : 3O = 60{,}846 : 39{,}154$ das Verhältnis $60{,}819 : 39{,}154$ und daraus das Molekulargewicht $KCl = 74{,}5597$. Durch Kombination mit unserem Verhältnis „L" ($Ag : KCl = 100 : 69{,}1143$) erhält Guye das Atomgewicht des Silbers Ag = 107,879.

Diese Berechung wird aber illusorisch, denn nach einer Privatmitteilung von Professor Richards lassen sich durch geeignetes Umkristallisieren, was auch schon Stas fand, aus dem Kaliumchlorat die letzten Spuren Chlorkalium völlig entfernen!

b) Guye berechnet aus dem Silbergehalt des Silberacetats die Zahl Ag = 107,886. Dabei werden sogar von Liebig und Redtenbacher ausgeführte Analysen zitiert, die wohl nicht mit einer für derartige Zwecke erforderlichen Genauigkeit ausgeführt wurden. Aber auch bei Marignac und Hardin haben wir keine Garantie dafür, daß das erhaltene Silber von festen oder mindestens gasförmigen Verunreinigungen (z. B. Sauerstoff) frei war.

c) Das in b) Gesagte gilt von der von Guye aus der Analyse des Silberbenzoats abgeleiteten Zahl Ag = 107,888. Es ist ferner schwer anzunehmen, daß Silbersalze der sehr schwach ionisierten organischen Säuren aus den ebenfalls wenig in ihren Lösungen dissoziierten Salzen ganz frei von Okklusionen erhalten werden könnten.

d) Guye leitet aus dem Verhältnis $Ag : NH_4Cl = 100 : 49{,}598$ das neue Atomgewicht Ag = 107,871 ab. Wir haben schon beim Atomgewicht des Stickstoffs gezeigt, daß dieses Verhältnis weder von Marignac, noch weniger von Stas genau bestimmt wurde, nur Scott bestimmte es annähernd genau und fand $Ag : NH_4Cl = 100 : 49{,}584$, und deshalb läßt sich auch aus dem obigen antiken Verhältnis und dem modernen Wert für das Atomgewicht des Stickstoffs N = 14,010 das richtige Atomgewicht des Silbers nicht ableiten.

e) Das von Guye aus den zwei Verhältnissen $N_2O_5 : Cs_2O$ und $Ag : CsCl$ abgeleitete Atomgewicht Ag = 107,885 kann nur durch einen Zufall richtig sein, denn, wie beim Atomgewicht des Cäsiums gezeigt wird, können die zwei angeführten Verhältnisse nicht als genau bestimmt angesehen werden.

Auch das Verhältnis $N_2O_5:K_2O$ wurde von Richards und Archibald leider nicht mit einer so großen Genauigkeit bestimmt (siehe Bd. III, 3, S. 19), um aus demselben und aus dem modernen Verhältnis Ag:KCl = 100:69,1073 einen genauen modernen Wert für das Atomgewicht des Silbers abzuleiten. Guye findet mit dem unrichtigen Wert 69,115 Ag = 107,901.

f) Guye leitet das neue Atomgewicht Ag = 107,908 und 107,905 aus dem Verhältnis $AgClO_3$:AgCl und den Verhältnissen Cl:H sowie Ag:AgCl ab. Da jedoch aus dem antiken Werte $AgClO_3$:AgCl das Molekulargewicht AgCl = 143,387 folgt, der wahre moderne Wert für dasselbe aber Ag = 143,341 beträgt, so ist die Ableitung eines modernen Atomgewichtswertes aus dem antiken fehlerhaften Werte eine etwas gezwungene mathematische Operation.

g) Dixon und Edgar[75]) fanden direkt das Verhältnis zwischen dem Atomgewicht des Wasserstoffs und dem Atomgewicht des Chlors zu

$$H:Cl = 1:35,195 = 1,00762:35,4632.$$

Aus dem von Richards und Wells mit moderner Genauigkeit ermittelten Verhältnis Ag:Cl = 100:32,867 und der Gleichung Ag:Cl = 100:32,867 = x:35,4632 erhält man das neue Atomgewicht des Silbers Ag = 107,899. Guye berechnet den unrichtigen Wert Ag = 107,905.

Der Wert Ag = 107,899 ist entschieden zu hoch und deshalb muß auch das Atomgewicht des Chlors Cl = 35,4632 zu hoch sein. Unter Ausschluß der drei weniger gut übereinstimmenden Versuche von Dixon und Edgar, No. III, V und VII, erhält man als Atomgewicht des Chlors Cl = 35,1901 (H = 1) oder 35,4582 (O = 16) und das Atomgewicht des Silbers Ag = 107,8838. Dieser letzte Wert ist eine gute Bestätigung des von uns abgeleiteten modernen Wertes Ag = 107,883. Das Weitere darüber siehe unten beim „Atomgewicht des Chlors".

Nachtrag, Februar 1908. Ein dem soeben unter g) angeführten entsprechender Plan, die Atomgewichte der fundamentalen Elemente in ihrer Beziehung zur Sauerstoffbasis zu bestimmen, wurde in Amerika entworfen und vor kurzem von Noyes (Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1717, Dezember 1907) zur Ausführung gebracht. Es wird zunächst das Atomgewicht des Wasserstoffs oder das Verhältnis H:O möglichst genau bestimmt, und ferner soll das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Chlors ermittelt werden. Noyes spricht die Ansicht aus, daß auf diesem Wege „ein sehr direkter Vergleich zwischen dem Sauerstoff und dem Chlor gesichert wird". Die Ermittelung des Verhältnisses O:H wurde bereits publiziert und auch von uns als Nachtrag zum Atomgewicht des Wasserstoffs (dieser Band S. 44) registriert, während die Publikation der Untersuchung über das Verhältnis von H:Cl in Aussicht steht.

Von rein experimentellem Standpunkte der Atomgewichtschemie wird jeder Chemiker die Bereicherung unserer Kenntnisse gerade auf diesem schwierigem Gebiete mit der größten Freude begrüßen, aber vom Standpunkte der Atomgewichtsmathematik ist der gemachte Vorschlag mit der größten Vorsicht aufzunehmen, besonders da Clarke und mit ihm die Atomgewichtskommission die genannten Verhältnisse nicht nur zur Ableitung des Atomgewichts des Silbers, sondern, wie es scheint, auch zur Neuberechnung der Atomgewichte der übrigen Elemente zu verwenden beabsichtigen.

Es darf nicht vergessen werden, daß das Verhältnis H:O von allen Atomgewichtsverhältnissen „das am schwierigsten genau zu ermittelnde ist", wie von uns bereits im Jahre 1888 hervorgehoben wurde (Chem. News **58**,

307). Dieses Verhältnis soll nun mit einem anderen Verhältnis, H:Cl, kombiniert werden, von welchem Dixon selbst sagte, daß es mindestens so schwer zu bestimmen ist, wie das Verhältnis H:O. Es mußte viel Arbeit vorangehen, bevor Noyes zu der Zahl H = 1,00775 gelangte, die er als Mittelwert aus seiner Zahl (H = 1,00787) und Morleys Zahl (H = 1,00762) ableitet. Noyes nimmt selbst an, daß die Unsicherheit seiner Zahl $^1/_{10000}$ beträgt, was auch mit dem obigen Unterschied übereinstimmt.

Die Unsicherheit oder mittlere Abweichung vom Mittelwert beträgt für das von Dixon und Edgar bestimmte Verhältnis H:Cl = 1:35,195 ± 0,0072 oder $^2/_{10000}$ und es wäre ein großer Erfolg der Experimentierkunst, wenn es Noyes gelingen würde, diese Unsicherheit auf die Hälfte, d. i. auf $^1/_{10000}$ herabzudrücken.

Wenn aber die Unsicherheit des Atomgewichts des Wasserstoffs $^1/_{10000}$ beträgt, so wird die gesamte Unsicherheit des Atomgewichts des Chlors $^2/_{10000}$ betragen und diese Unsicherheit wird auch auf das eng damit verknüpfte Atomgewicht des Silbers übertragen. Der wirkliche Betrag dieser Unsicherheiten würde, wenn z. B. H:Cl = 1:35,190 ± 0,0035 gefunden würde und Ag:Cl = 100:32,867 ± 0,0018 ist, betragen: O = 16 ± 0,000; H = 1,00775 ± 0,0001; Cl = 35,190 ± 0,0035 (H = 1) und Cl = 35,463 ± 0,007 (O = 16); Ag = 107,897 ± 0,028.

Das Atomgewicht des Silbers würde, wenn es durch Vermittelung der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Chlors, die beide eine Unsicherheit von $^1/_{10000}$ besitzen, abgeleitet wird, eine Unsicherheit von ± 0,028 besitzen, während dasselbe, wenn es, wie dies von uns geschah, direkt auf das Atomgewicht des Sauerstoffs und auf das eine Unsicherheit von $^1/_{10000}$ besitzende Atomgewicht des Stickstoffs bezogen, sowie aus dem mit einer nur sehr kleinen Unsicherheit bestimmten Verhältnis Ag:$AgNO_3$ = 100:157,479 ± 0,00044 abgeleitet wird, eine Unsicherheit von nur Ag = 107,883 ± 0,0027 besitzt, die zehnmal kleiner ist, als die Unsicherheit der nach dem obigen Plan abgeleiteten Zahl Ag = 107,897 ± 0,028. Auch das Atomgewicht des Chlors kann, wie wir dies taten, aus dem Verhältnis Ag:AgCl = 100:132,867 ± 0,0018 und unserem Atomgewicht des Silbers mit einer etwa viermal kleineren Unsicherheit abgeleitet werden, als der obige Wert.

In diesem Falle zeigt sich wiederum, wie richtig der von uns hervorgehobene Grundsatz ist, die Atomgewichte der Elemente nicht auf den Wasserstoff zu beziehen. Im Grunde genommen bedeutet aber der obige Plan die Wiedereinführung der Wasserstoffeinheit — in einer anderen Form.*)

Bestimmung des Atomgewichts des Chlors.

1. Richards und Wells[76]), 1905. Der moderne Wert für das Atomgewicht des Chlors kann mit großer Genauigkeit aus der von Richards und Wells ausgeführten Untersuchung abgeleitet werden, welche, was die

*) Ich habe die Unsicherheit der zur Berechnung des Atomgewichts des Silbers dienenden fundamentalen Atomgewichte, einerseits des Stickstoffs, andererseits des Wasserstoffs und des Chlors absichtlich gleich, und zwar zu $^1/_{10000}$ angenommen, um den Vorzug meines Planes vor dem amerikanischen deutlich zu machen. Für meine Person sehe ich in dem amerikanischen Plan eine andere Form der Wiedereinführung der Wasserstoffeinheit, gegen die ich seit dem Jahre 1888 — mit einigem Erfolg — gekämpft habe. B. B.

Verwendung vom Material von der höchsten, gegenwärtig überhaupt erreichbaren Reinheit, was die zweckmäßige und sowohl ohne Verlust als auch ohne Verunreinigung ausgeführte Überführung der einen Stofform in die andere und die genaue Bestimmung des Gewichts beider Formen anbelangt, gegenüber allen bisherigen ähnlichen Bestimmungen einen kaum für erreichbar zu haltenden Fortschritt bedeutet.

Wir können hier nur einen dürftigen Auszug von den zahlreichen auf S. 57—66 der zitierten Abhandlung beschriebenen Einzelheiten bringen, deren Studium wir jedem Chemiker, der sich für die modernen Atomgewichtsfragen interessiert, auf das wärmste empfehlen.

Die Synthese des Chlorsilbers wurde aus metallischem Silber ausgeführt. Die Reindarstellung des Silbers bildet ein besonderes Kapitel (S. 16—25).

Aus wiederholt umkristallisiertem Silbernitrat wurde Chlorsilber gefällt und mit Invertzucker und Natronhydrat zu Silber reduziert. Das auf reiner Kohlen- oder Kalkunterlage geschmolzene Metall wurde durch Elektrolyse gereinigt, indem das Silber in einer Silbernitratlösung anodisch gelöst und kathodisch wieder in Kristallen gefällt wurde. Um das okkludierte Silbernitrat (0,02—0,05 der Mutterlösung) und alle okkludierten Gase zu entfernen, wurde das Silber auf einem Boot von reinem Kalk geschmolzen. Beim Schmelzen im Vakuum konnte infolge einer Übersättigung mit Sauerstoff die letzte Spur Sauerstoff aus dem Silber nicht entfernt werden, so daß ein solches Silber 0,004 Proz. weniger AgCl lieferte als das vollkommen reine Silber, welches endlich durch Schmelzen in einer Wasserstoffatmosphäre erhalten wurde. Dasselbe kann höchstens eine 0,0004 Proz. kaum erreichende Spur von Wasserstoff enthalten haben.

Zur Überführung des Silbers in das Chlorsilber dienten zwei Methoden. In der ersten Methode wurde Silber ohne Verlust in Salpetersäure gelöst und in sehr verdünnter Lösung mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, auf einem Goochtiegel gesammelt und bei 150^{0} getrocknet. Dann wurde der größte Teil des Chlorsilbers in einen Quarztiegel übertragen und der durch Schmelzen entstehende Verlust bestimmt. Aus diesen Daten ergibt sich aber noch nicht das endgültige Gewicht des Chlorsilbers, denn es mußten noch folgende Korrektionen angewandt werden. a) Beim Sammeln der spurenweise durchgehenden Asbestfasern hängt denselben eine Spur Chlorsilber an. Beim Einäschern verliert es etwas Chlor, dessen Menge zu 0,02 mg bestimmt wurde. b) Auch in verdünnter Chlorwasserstoffsäure ist das Chlorsilber spurenweise löslich und zwar löst sich ein Teil AgCl in 30000000 Teilen sehr verdünnter Salzsäure.

c) Um einen Verlust an Chlor beim Schmelzen des Chlorsilbers zu verhindern, wurde der Prozeß in einem Gemenge von Chlor- und Chlorwasserstoffgas vorgenommen, zum Schlusse, um die Okklusion dieser Gase zu verhindern, wurde es kurze Zeit in der Luft geschmolzen und zwar in einem Quarztiegel. d) und e). Eine vierte und fünfte Korrektion, bezüglich der Flüchtigkeit des Chlorsilbers im Vakuum und einer Okklusion von Luft in demselben erwies sich auf Grund besonderer Versuche als unnötig. Die letzte Korrektion, welche die Autoren die achte nennen, war die Korrektion der Gewichte auf das Vakuum.

Das Resultat der 13 in der ersten, vorläufigen Reihe ausgeführten Versuche war, daß sich das Silber in Chlorsilber überführen läßt nach dem folgenden Verhältnis:

Ag : AgCl = 100 : 132,861.

Da Stas die Zahl 132,848 fand, so muß sein Silber in Vergleich zu dem hier angewandten Silber etwa 0,013 Proz. mehr Verunreinigungen enthalten haben, vorzugsweise Sauerstoff.

Die zweite Methode der Überführung des Silbers in das Chlorsilber bestand darin, daß das Silber in einer Quarzschale ohne Verlust in Salpetersäure gelöst und das Nitrat durch Überleiten von Chlorwasserstoffgas in Chlorsilber übergeführt wurde. Dasselbe wurde endlich wie im ersten Fall behandelt. Bei diesem verhältnismäßig einfachen Verfahren wurden die oben erwähnten Fehlerquellen ausgeschlossen.

In der folgenden definitiven Versuchsreihe wurden die Versuche 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 8 nach der ersten Methode, und die Versuche 7, 9 und 10 nach der zweiten Methode ausgeführt. Alle Gewichte verstehen sich im Vakuum. Die einzelnen Korrektionen haben wir aus der Originaltafel nicht übernommen.

Vers.-Nr.	Ag g	AgCl g	100 Teile Ag geben Teile AgCl
1	7,24427	9,62508	132,865
2	8,30502	11,03484	132,870
3	7,29058	9,68676	132,867
4	8,58472	11,40614	132,866
5	8,01318	10,64648	132,862
6	9,77160	12,98335	132,868
7	7,98170	10,60528	132,870
8	11,49983	15,27964	132,868
9	6,25318	8,30834	132,866
10	7,72479	10,26360	132,866
		Mittel	132,867 ± 0,0005

Die erste Methode allein gab den Mittelwert 132,8666, die zweite den Mittelwert 132,8673, demnach sind die nach den beiden Methoden erhaltenen Resultate identisch und der Mittelwert beider Methoden ist 132,8668. Diese Versuchsreihe zeigt, daß das Silber von Stas mindestens 0,015 Proz. an Verunreinigungen enthalten haben mußte.

Der moderne Wert für das Atomgewicht des Chlors läßt sich aus dem folgenden Verhältnis berechnen.

Ag : Cl = 100 : 32,867 = 107,883 : x,

woraus

Cl = 35,4579.

Das Atomgewicht des Chlors kann noch aus anderen Verhältnissen abgeleitet werden.

2. Dixon und Edgar[75]), 1905. Die Autoren bestimmten direkt das Verhältnis zwischen dem Atomgewicht des Wasserstoffs und dem des Chlors. In einem sinnreich konstruierten Apparate und nach einer Methode, in bezug auf welche wir auf die hochinteressante Originalabhandlung verweisen, wurde Wasserstoff, gewogen als Palladiumwasserstoff und aus demselben durch Wärme ausgetrieben, mit Chlor vereinigt, welches als flüssiges Chlor in einer Glaskugel gewogen wurde. Das Chlor wurde durch Elektrolyse von Chlorsilber dargestellt. Nach der Verbrennung wurde der geringe, in dem gebildeten Chlorwasserstoff vorhandene Überschuß von Chlor durch chlorimetrische Analyse bestimmt.

Es wurden neun Versuche ausgeführt, wobei die verbrannten Mengen Wasserstoff (auf das Vakuum reduziert) 0,99927 bis 1,11343 g und die verbrannten Mengen Chlor 35,1666 bis 39,1736 g betrugen. Für das Verhältnis H:Cl = 1:x wurden die folgenden Werte erhalten: 35,192; 35,196; 35,206; 35,184; 35,204; 35,197; 35,205; 35,183; 35,189. Im Mittel 35,195 ± 0,002.

Das auf O = 16 bezogene Atomgewicht des Chlors ist

Cl = 35,463.

Unter Ausschluß der weniger übereinstimmenden Resultate der drei Versuche III, V und VII erhält man das Verhältnis H:Cl = 1:35,190 und das Atomgewicht, als Mittel von sechs Versuchen,

Cl = 35,458.

Die Verläßlichkeit der ersten Zahl ist nicht so groß als diejenige der aus den Versuchen von Richards, Forbes und Wells abgeleiteten Zahl 35,4579, aber die zweite Zahl fällt mit ihr zusammen.

Bei allen von Dixon und Edgar beobachteten Vorsichtsmaßregeln wurde keine Rücksicht darauf genommen, daß das Volum der durch ihren leeren Chlorapparat verdrängten Luft nicht dasselbe sein kann, wie das Volum der durch den mit verflüssigtem Chlor unter einem Drucke von 6–8 Atmosphären gefüllten Glaskolben. Da dieser Fehler aber das Atomgewicht erniedrigen würde, so müssen in den drei von uns verworfenen Versuchen noch andere kleine verborgene Fehler enthalten gewesen sein. So wurde z. B. die Frage, ob in dem gebildeten Chlorwasserstoff nicht eine kleine Menge unverbrannten Wasserstoffs enthalten war, nicht berücksichtigt.

3. Guye und Ter-Gazarian[77]), 1906, bestimmten die Gasdichte des Chlorwasserstoffs. Das Gewicht eines Normalliters HCl war 1,6404; 1,6397; 1,6389 und 1,6401 g. Der Mittelwert ist dHCl = 1,6398 g. Durch Reduktion dieses Wertes mit Hilfe der kritischen Konstanten finden die Autoren ein Molekulargewicht, aus welchem sie den folgenden Wert für das Atomgewicht des Chlors ableiten:

Cl = 35,461.

Die Autoren betrachten diese Zahl als eine Bestätigung der Zahl von Dixon und Edgar. Mit Rücksicht darauf, daß der Chlorwasserstoff ein verhältnismäßig leicht kondensierbares Gas ist und die Bestimmung der kritischen Konstanten mit nicht ganz kleinen Unsicherheiten behaftet ist, ist die Übereinstimmung dieser Zahl mit den obigen Zahlen eine ausgezeichnete.

Die Versuche von Dixon und Edgar, sowie von Guye und Ter-Gazarian sind eine ausgezeichnete Bestätigung des von uns berechneten Chlorwertes.

Das auf die primäre Basis O = 16 und die sekundäre Basis Ag = 107,883 bezogene Atomgewicht des Chlors beträgt:

Cl = 35,4579 (I)

oder, abgerundet **Cl = 35,458** mit einer Unsicherheit, welche sowohl infolge der geringen Unsicherheit in der Bestimmung des Verhältnisses Ag:AgCl als auch der Unsicherheit der sekundären Silberbasis höchstens einige wenige Einheiten der dritten Dezimalstelle beträgt. Die noch mehr abgerundete Zahl Cl = 35,46 kann aber für keiner weiteren Änderung unterliegend angesehen werden.

Bestimmung des Atomgewichts des Broms.

1. In den von Richards und seiner Schule seit vielen Jahren (1890) ausgeführten modernen Atomgewichtsbestimmungen, die vorzugsweise auf der Analyse der Bromide beruhten, wurde sowohl das zur Fällung des Broms dienende reine Silber, als auch das demselben entsprechende Bromsilber gewogen. Es wurden indirekte und direkte Bestimmungen ausgeführt und dieselben sind in der schönen, modernen Arbeit von Baxter[66]) zusammengestellt, mit Angaben der Literatur.

a) Indirekte Bestimmungen.

	Analysiertes Bromid	Zahl der Versuche	Autor Name	Proz. Ag im AgBr
1	$BaBr_2$	letzte sieben	Richards	57,444
2	$SrBr_2$	sieben	„	57,444
3	$ZnBr_2$	ein	„	57,445
4	$NiBr_2$	sieben	Cushman	57,444
5	$CoBr_2$	letzte fünf	Baxter	57,446
6	UBr_4	drei	Menigold	57,447
7	$CoBr_2$	drei	Archibald	57,444
8	$FeBr_2$	zwei	Baxter	57,443
9	$CoBr_2$	acht	Hines	57,444
10	$MnBr_2$	dreizehn	„	57,444
	Nach der Anzahl der Versuche „ausgewogenes“ Mittel			57,4443

Daraus folgt das Atomgewicht **Br = 79,921.**

b) Direkte Bestimmungen.

	Analysiertes Bromid	Zahl der Versuche	Autor Name	Proz. Ag im AgBr
11	HBr	zwei	Richards	57,445
12	NH_4Br	ein	„	57,446
13	HBr	zwei	„	57,444
14	NH_4Br	ein	Cushman	57,445
15	NH_4Br	ein	Baxter	57,444
16	NH_4Br	zwei	„	57,447
17	NH_4Br	drei	„	57,444
18	NH_4Br	ein	Hines	57,443
			„Ausgewogenes“ Mittel	57,4447

Daraus folgt das Atomgewicht **Br = 79,920.**

2. Baxter[66]), 1906, führte eine eingehende, mühsame Untersuchung über das Atomgewicht des Broms aus, deren Resultate dasselbe mit moderner Genauigkeit abzuleiten erlauben. Das reine Silber wurde wie bei Richards und Wells[31]) dargestellt. Was die Reindarstellung des Broms anbelangt, so wurde das Chlor durch Destillation oder Fällung mit Wasser aus einer Bromidlösung aus dem ohnehin schon hochgereinigten Brom entfernt, das kaum vorhandene Jod aber durch Kochen der Bromwasserstoffsäure mit etwas Brom beseitigt. Was die zahlreichen, sehr interessanten und instruktiven Einzelheiten dieser meisterhaft ausgeführten Arbeit anbelangt, so muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Die Bestimmung des Atomgewichts geschah nach zwei Methoden.

a) Ermittelung des Verhältnisses Ag:AgBr.

Eine ohne Verlust herbeigeführte Auflösung einer genau gewogenen Menge von reinem Silber in Salpetersäure wurde sehr stark verdünnt und unter Schütteln nach und nach zu einer wäßrigen, stark verdünnten, überschüssiges Bromammonium enthaltenden Lösung hinzugefügt, um eine Okklusion dieser Substanzen durch das Bromsilber zu verhindern. Das auf einem Goochtiegel in inaktinischem Lichte gesammelte Bromsilber wurde zuerst bei 130°, dann bei 180° getrocknet und gewogen. Dann wurde der größte, herausgenommene Teil des Bromsilbers in der Luft und im Bromdampf geschmolzen, um die letzte Spur von Wasser zu entfernen. Schmelzen im Bromdampf veränderte das Aussehen des Bromids fast nie. Das Sammeln der Spuren von Asbestfaden, sowie der sehr geringen Menge des in Lösung gegangenen Bromsilbers, die nur 0,00001 g bis 0,00035 g, einmal 0,00122 g, meistens aber nur einige Hundertstel mg betrug, wurde wie bei Richards und Wells[31, 76]) ausgeführt. Die Wägungen sind selbstverständlich auf das Vakuum reduziert. Die mit Silber und Brom von verschiedener Bereitung ausgeführten Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, unter Auslassung der Korrektionen u. a. Einzelheiten.

Vers.-Nr.	Ag g	AgBr g	Verhältnis Ag : AgBr = x : 100
1	4,71853	8,21363	57,4476
2	5,01725	8,73393	57,4455
3	5,96818	10,38932	57,4453
4	5,62992	9,80039	57,4459
5	8,13612	14,16334	57,4449
6	5,07238	8,82997	57,4451
7	4,80711	8,36827	57,4445
8	4,27279	7,43776	57,4473
9	5,86115	10,20299	57,4454
10	7,91425	13,77736	57,4439
11	6,40765	11,15468	57,4436
12	6,38180	11,10930	57,4456
13	6,23696	10,85722	57,4453
14	9,18778	15,99392	57,4455
15	8,01261	13,94826	57,4452
16	10,48638	18,25452	57,4454
17	8,59260	14,95797	57,4450
18	8,97307	15,62022	57,4452
		Mittel aller 18 Versuche:	57,4453
		Mittel der letzten 7 Versuche:	57,4453

In der uns gebräuchlichen Ausdrucksweise ist das Verhältnis:

Ag : Br = 100 : 74,0786.

Daraus folgt das moderne Atomgewicht des Broms:

Br = 79,9183.

b) Ermittelung des Verhältnisses AgBr : AgCl.

Das durch Fällen — wie oben — bereitete, gut gewaschene Bromsilber wurde in einen Quarztiegel gebracht und in einem mit Bromdampf geschwängerten Luftstrome geschmolzen, gewogen und nachher in einem Chlorstrome bei einer, eben den Schmelzpunkt des Bromsilbers erreichenden

Temperatur erhitzt, und das Chlor zuletzt bei derselben Temperatur durch Luft verdrängt. Alle Prozesse wurden nachweislich ohne Verlust ausgeführt, und die Resultate sind, auf das Vakuum reduziert, in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Vers.-Nr.	AgBr g	AgCl g	AgCl : AgBr = 100 : x
19	8,03979	6,13642	131,0176
20	8,57738	6,54677	131,0170
21	13,15698	10,04221	131,0168
22	12,71403	9,70413	131,0167
23	13,96784	10,66116	131,0162
24	13,08168	9,98469	131,0174
25	12,52604	9,56059	131,0175
26	11,11984	8,48733	131,0170
27	8,82272	6,73402	131,0172
28	11,93192	9,10721	131,0162
29	12,53547	9,56767	131,0190
30	17,15021	13,09009	131,0167
31	10,31852	7,87572	131,0168
		Mittelwert:	131,0171

Daraus folgt das Atomgewicht des Broms:

Br = 79,9181.

Die nach den beiden Methoden für das Atomgewicht des Broms von Baxter erhaltenen Werte sind identisch. Ihr Mittelwert, der das moderne, auf die primäre Basis O = 16 und die sekundäre Basis Ag = 107,883 bezogene Atomgewicht des Broms vorstellt, ist

Br = 79,9182, (I)

oder abgerundet **Br = 79,918** mit einer Unsicherheit, die aus den beim Atomgewicht des Chlors erwähnten Gründen nur einige Einheiten der dritten Dezimalstelle beträgt. Die noch mehr abgerundete Zahl · Br = 79,92 wird sich wohl für lange Jahre unverändert erhalten.

Bestimmung des Atomgewichts des Jods.

Mendelejew hat in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts in seinen russischen Schriften und in seiner Korrespondenz mit zahlreichen Chemikern des Westens wiederholt darauf aufmerksam gemacht, daß das Atomgewicht des Jods von Stas wahrscheinlich zu niedrig bestimmt wurde und einer Revision dringend bedarf.

Die ersten drei oder vier über das Atomgewicht des Jods ausgeführten Arbeiten haben die Bahn für den modernen, richtigen Wert gebrochen, aber da sie die moderne Genauigkeit noch nicht erreicht haben, so geben wir hier die Resultate derselben nur in den Hauptzügen wieder.

1. Ladenburg[78]), 1902, war der erste Chemiker, welcher diese Revision ausführte. Die von ihm benutzte Methode bestand darin, daß er Jodsilber wog und dasselbe durch Erhitzen in einem Chlorstrome in Chlorsilber umwandelte.

a) In der ersten Reihe von „Vorversuchen", wie Ladenburg ausdrücklich sagt, war das Jodsilber nicht ganz rein und die Wägungen waren nicht ganz

tadellos. Es wurden zehn Versuche ausgeführt, wobei die Mengen des Jodsilbers zwischen 31,2558—89,5071 g wogen und das Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers zwischen 19,0817—54,6367 g schwankte. Diese Gewichte sind auf den luftleeren Raum reduziert. Die einzelnen Jodwerte schwanken zwischen J = 126,91—127,00 und der Mittelwert für das Atomgewicht des Jods beträgt, natürlich mit den „modernen" Atomgewichten umgerechnet:

a) **J = 126,95.**

b) Die definitive, mit großer Sorgfalt ausgeführte Versuchsreihe ergab die folgenden Resultate*) (Vakuumwerte):

AgJ g	AgCl g	Atomgew. des J
62,6658	38,2526	126,940
63,8402	38,9687	126,944
74,7576	45,6324	126,946
	Mittelwert:	126,943

b) **J = 126,943.**

Eine auf nassem Wege ausgeführte Synthese des Jodsilbers ergab einen nur um + 0,02 höheren Wert als der „antike" Wert von Stas.

2. Scott[79]), 1902, zeigte gleichzeitig mit Ladenburg, daß das Atomgewicht des Jods von Stas zu niedrig bestimmt wurde. Er führte bei Gelegenheit seiner Atomgewichtsbestimmung des Tellurs zwei Synthesen des Jodsilbers aus.

Ag g	AgJ g	Atomgew. d. J
4,6240	10,0634	126,907
6,39978	13,92913	126,925

Als Mittelwert beträgt das Atomgewicht des Jods:

J = 126,916.

3. Koethner und Aeuer[80]), 1904. Der Inhalt dieser schönen Untersuchung läßt sich ungemein schwer kurz wiedergeben. Die Resultate sind teils als Gewichte in der Luft, teils auf das Vakuum korrigiert angegeben, und beziehen sich sämtlich auf die unbrauchbare Wasserstoffeinheit.

a) Die ersten Versuche, das Silberjodid im Chlorstrome in das Chlorid zu überführen, ergaben ein zu niedriges Resultat, welches von den Verfassern endlich dadurch erklärt wurde, daß das Jodsilber Silbernitrat mit niederreißt, okkludiert. Mit sorgfältig gereinigtem Material wurde endlich eine Reihe von acht Versuchen ausgeführt, in welcher die eingewogenen Mengen Jodsilber 9,62006—24,88066 g und die erhaltenen Mengen Chlorsilber 5,87286 bis 15,18917 g betrugen. Die mit den modernen Atomgewichten des Ag und des Cl umgerechneten Jodwerte schwanken zwischen J = 126,915—126,923.

Im Mittel beträgt das gefundene Atomgewicht des Jods:

J = 126,919.

b) Koethner und Aeuer führten ferner noch zwei Synthesen des Jodsilbers mit Jod aus, das aus sorgfältig gereinigten Jodpräparaten stammte:

34,51789 g Ag ergaben 75,12752 g AgJ und J = 126,922
11,37544 g Ag „ 24,75691 g AgJ „ J = 126,907.

Endlich wurde noch in einem Versuch aus 25,18868 g AgJ 15,37678 g AgCl erhalten, woraus J = 126,923.

*) Clarke gibt im Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 224, 1903 irrtümlich die in der Luft ermittelten Gewichte statt der Vakuumgewichte an.

Aus den drei angeführten Versuchen ergibt sich als Mittelwert:

J = 126,917.

4. Baxter[81]), 1904. Baxter führte im Harvard-Laboratorium zwei Untersuchungen über das Atomgewicht des Jods aus. In beiden Arbeiten wendete er sorgfältigst gereinigtes und von okkludierten Gasen freies Silber und sehr sorgfältig gereinigte Jodpräparate an. Bei der Synthese des Jodsilbers suchte Baxter die Okklusion von Silbernitrat im Jodsilber, welches diese Eigenschaft in noch höherem Maße besitzt, als die übrigen Silberhalogene, unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln zu vermeiden.

Die erste Arbeit von Baxter besitzt mehr einen vorläufigen Charakter und da deren Resultate durch die zweite Arbeit von Baxter selbst eine Vervollkommnung erfahren haben, so geben wir sie nur in den Hauptzügen wieder und verweisen auf die zahlreichen interessanten Einzelheiten des Originals.

a) Ermittelung des Verhältnisses Ag:AgJ — Synthese des Jodsilbers. In eine salpetersaure Lösung einer gewogenen Menge von reinem Silber, die etwa $^1/_{100}$ verdünnt war, wurde eine ebenso stark verdünnte Lösung von Jodammonium nach und nach unter Umschütteln gegossen, das gut geschüttelte Jodsilber wurde auf einem Goochtiegel gesammelt, unter Beobachtung aller Kautelen gewaschen, getrocknet und endlich geschmolzen.

Sämtliche Wägungen sind auf das Vakuum reduziert.

In der vorläufigen Reihe wurden fünf Versuche ausgeführt, wobei aus 3,57039—5,23123 g Silber 7,77033—11,38531 g Jodsilber erhalten wurde. Daraus folgt als Mittelwert **J = 126,905.**

In der definitiven Reihe wurden elf Versuche ausgeführt, wobei aus 1,64711—5,33031 g Silber 3,58515—11,60111 g Jodsilber erhalten wurde. Als Minimum wurde J = 126,892, als Maximum J = 126,939 erhalten. Nach Verwerfen des nicht übereinstimmenden Minimalwertes ergibt sich als Mittelwert das Atomgewicht **J = 126,918.**

Doch muß die wahre Zahl nach Baxter noch etwas höher liegen.

b) Ermittelung des Verhältnisses Ag:J. Gewogene Mengen wie oben in a) gereinigtes, durch wiederholte Sublimation möglichst entwässertes Jod wurden durch wäßrige schweflige Säure in Jodwasserstoffsäure und diese in Jodammonium umgewandelt. Diese Lösung wurde durch eine salpetersaure Lösung einer genau gewogenen Menge von reinem Silber gefällt und der Endpunkt der Reaktion in der über dem gefällten Jodsilber stehenden Flüssigkeit mit Hilfe des Nephelometers bestimmt. Da das Jodsilber in Wasser sehr wenig löslich ist, so entsteht in der, der Grenze der Reaktion genau entsprechenden Flüssigkeit weder durch Silberionen, noch durch Jodionen eine Trübung, sondern die Lösung bleibt fast absolut klar. In den ausgeführten drei Versuchen, bei denen 4,57992—6,27838 g Silber und 5,38814—7,38647 g Jod in Anwendung kamen, wurden für das Atomgewicht des Jods zwischen J = 126,921—126,924 liegende Werte erhalten. Im Mittel ergibt sich das Atomgewicht **J = 126,922.**

c) Ermittelung des Verhältnisses AgJ:AgCl. Zu diesem Zwecke wurde reines Jodsilber in einem Quarztiegel ausgewogen und unter Beobachtung aller, einen Verlust an Substanz ausschließenden Vorsichtsmaßregeln durch Erhitzen in einem Chlorstrome in das Chlorsilber umgewandelt.

Es wurden sechs Versuche ausgeführt, in welchen aus 9,62860 bis 17,35528 g Jodsilber 5,65787—10,59454 g Chlorsilber erhalten wurden. Für

das Atomgewicht des Jods ergeben sich zwischen J = 126,925—126,935 schwankende Werte und im Mittel ergibt sich aus dieser Reihe das Atomgewicht **J = 126,930,**
ein mit dem endgültigen Mittelwert identischer Wert.

5. Baxter[82]), 1905. In dieser zweiten, sehr gründlichen Untersuchung, welche der Richardsschen Schule zur Ehre gereicht, wurden kleine Fehler, welche bei den in der vorhergehenden Arbeit ausgeführten Versuchen begangen wurden, völlig zu vermeiden getrachtet. Die Bestimmung des Atomgewichts des Jods wurde nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt, wobei fünf verschiedene Verhältnisse ermittelt wurden.

a) Ermittelung des Verhältnisses AgJ:AgBr. Das trockene, reine, durch Fällen einer Lösung von ganz reinem Silber mit überschüssiger Jodammoniumlösung bereitete Jodsilber wurde in einem Quarztiegel zunächst in einer mit Joddampf geschwängerten Atmosphäre und dann in reiner Luft geschmolzen, gewogen und durch Erhitzen in Luft und Bromdampf in Bromsilber übergeführt und dieses noch kurze Zeit in der Luft geschmolzen. Zur Kontrolle wurde das Bromsilber nach jedem Versuch in das Chlorsilber umgewandelt und das Atomgewicht des Jods wurde aus dem Verhältnis AgJ:AgCl abgeleitet. Die Einzelheiten dieser Versuchsreihe sind unter b) angeführt. Alle Wägungen sind selbstverständlich auf das Vakuum reduziert.

Wir haben aus allen angeführten 35 Versuchen von Baxter die Verhältniszahlen, welche der zu 100 angenommenen Menge der einen Grundsubstanz entsprechen, berechnet, um die Data übersichtlicher zu machen.

Erste Reihe. AgJ:AgBr.

Vers.-Nr.	AgJ g	AgBr g	AgJ für 100 AgBr
1	13,65457	10,92091	125,0314
2	17,35528	13,88062	125,0308
3	9,70100	7,75896	125,0296
4	10,27105	8,21484	125,0343
5	9,85688	7,88351	125,0316
6	8,62870	6,90106	125,0344
7	11,92405	9,53704	125,0288
8	7,56933	6,05389	125,0325
		Mittelwert:	125,0317

Aus dem Verhältnis AgJ:AgBr = 125,0317:100 berechnet man mit den modernen Atomgewichten von Silber und Brom das Atomgewicht des Jods **J = 126,928.**

b) Ermittelung des Verhältnisses AgJ:AgCl. Zweite Reihe.

Vers.-Nr.	AgJ g	AgCl g	AgJ für 100 AgCl
9	13,65457	8,33538	163,8146
10	17,35528	10,59457	163,8129
11	10,27105	6,27006	163,8110
12	8,62870	5,26735	163,8148
13	11,92405	7,27926	163,8086
		Mittelwert:	163,8131

Aus dem Verhältnis AgJ:AgCl = 163,8131:100 folgt das Atomgewicht des Jods **J = 126,928.**

Dritte Reihe. AgJ:AgCl.

Vers.-Nr.	AgJ g	AgCl g	AgJ für 100 AgCl
14	9,26860	5,65787	163,8178
15	6,72061	4,10259	163,8138
16	11,31825	6,90912	163,8161
17	10,07029	6,14754	163,8101
18	13,49229	8,23649	163,8111
		Mittelwert:	163,8138

Aus dem Verhältnis AgJ:AgCl = 163,8138:100 folgt das Atomgewicht des Jods **J = 126,929.**

c) Ermittelung des Verhältnisses Ag:J. Höchst sorgfältig gereinigtes und von Feuchtigkeit befreites Jod wurde gewogen, durch wäßrige schweflige Säure in Jodionen umgewandelt und durch einen kleinen Überschuß einer Lösung von gewogenem Silber gefällt. Das unter solchen Bedingungen gefällte Jodsilber ließ sich ohne Schwierigkeit auswaschen, während das durch überschüssige Jodionen gefällte beim Waschen milchig durchs Filter geht. Aber das Jodsilber enthielt stets etwas okkludiertes Silbernitrat, welche Eigenschaft bei demselben noch viel mehr entwickelt ist, als beim Chlor- und Bromsilber. Aus diesem Grunde sind die in der ersten Arbeit ausgeführten, unter 4a) und b) angeführten Versuche zu niedrig ausgefallen. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurden die unten angegebenen Mengen Jod und Silber je zu einem Liter verdünnt, so daß sie etwa n/30 waren und die Silberlösung wurde zu der Jodlösung unter Umrühren ganz allmählich hinzugefügt. Nach kräftigem Schütteln wurde in der geklärten Lösung der stets vorhandene geringe, kaum 0,0001 g betragende Überschuß an Silberionen oder Jodionen nephelometrisch bestimmt.

Vierte Reihe. Ag:J.

Vers.-Nr.	J g	Ag g	J für 100 Ag
19	3,29308	2,79897	117,6533
20	3,70132	3,14584	117,6576
21	3,75641	3,19258	117,6607
22	3,24954	2,76186	117,6577
23	4,12541	3,50639	117,6541
24	3,53166	3,00165	117,6573
25	2,99835	2,54842	117,6553
26	2,00015	1,69991	117,6621
		Mittelwert:	117,6573

Aus dem Verhältnis Ag:J = 100:117,6573 ergibt sich das Atomgewicht des Jods **126,932.**

d) Ermittelung des Verhältnisses J:AgJ. Bei den Versuchen, dieses Verhältnis dadurch zu ermitteln, daß das Jodsilber durch einen geringen Überschuß von Silbernitrat gefällt und der Niederschlag gewogen wurde, fand, trotz der bedeutend großen Verdünnung der Lösungen, dennoch eine Okklusion von Silbernitrat in dem bereits gefällten Jodsilber statt, denn dasselbe war um etwa 1 mg schwerer, als es auf Grund des oben ermittelten Verhältnisses Ag:J oder aus dem Gewichte des Jods und des

Silbers sein sollte.*) Deshalb wurde in den folgenden Bestimmungen das Jodsilber ohne Hinzufügen von Silbernitrat gesammelt und mit reinem Wasser gewaschen. Die geringe Menge des dabei gelösten Jodsilbers wurde durch nephelometrisches Vergleichen der Intensität der Trübungen, die durch Silbernitrat entstehen, mit denjenigen, welche durch Silbernitrat in titrierten Lösungen von Jodwasserstoffsäure entstehen, bestimmt. Dabei fand man, daß die Filtrate praktisch frei von Jodsilber waren, während in einem Liter der Waschwässer 0,0002—0,0004 g AgJ gefunden wurden, so daß das Jodsilber wohl als kolloidale Lösung ins Wasser ging. Die Bestimmung des Jodsilbers wurde wie oben ausgeführt.

Fünfte Reihe. J:AgJ.

Vers.-Nr.	J g	AgJ g	J für 100 Ag
27	3,75641	6,94913	117,6555
28	3,24954	6,01137	117,6581
29	4,12541	7,63204	117,6461
30	3,53166	6,53351	117,6495
31	2,99835	5,54682	117,6530
		Mittelwert:	117,6524

Aus dem Verhältnis Ag:J = 100:117,6524 ergibt sich das Atomgewicht des Jods **J = 126,927.**

e) Ermittelung des Verhältnisses Ag:AgJ. Die Filtrate und die Waschwässer von der vorigen Versuchsreihe wurden zur Verjagung des größten Teiles der anwesenden Salpetersäure auf ein kleines Volum eingedampft und nach zweckmäßiger Verdünnung auf 25 cm^3 wurde das in diesem Rückstand enthaltene Silber nach Hinzufügen von überschüssiger Jodwasserstoffsäure nephelometrisch bestimmt. Diese Silbermenge, die nie mehr als 0,0001 g betrug, wurde von der ursprünglichen Silbermenge in Abzug gebracht und für die Menge des von den Waschwässern gelösten Jodsilbers wurde keine Korrektion mehr angebracht.

Sechste Reihe. Ag:AgJ.

Vers.-Nr.	Ag g	AgJ g	J für 100 Ag
32	3,19249	6,94877	117,6599
33	2,76175	6,01110	117,6555
34	3,00189	6,53399	117,6626
35	2,54833	5,54659	117,6559
		Mittelwert:	117,6585

Aus dem Verhältnis Ag:J = 100:117,6585 ergibt sich das Atomgewicht des Jods **J = 126,934.**

Zum Schlusse zeigt Baxter, daß in diesen Versuchsreihen die durch die Okklusion von Silbernitrat in den älteren Versuchsreihen veranlaßten Versuchsfehler nicht stattgefunden haben konnten, denn bei den in den Reihen IV, V und VI ausgeführten totalen Synthesen des Jodsilbers war in allen Versuchen das Gewicht des Jodsilbers, bis auf unvermeidliche kleine Abweichungen, gleich der Summe des angewandten Silbers und Jods.

*) Nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation werden nur undissoziierte Salze, nicht aber ihre Ionen okkludiert. Da aber 0,005 g $AgNO_3$ in mehr als zwei Litern Wasser gelöst waren, so muß dieses Salz darin sehr stark ionisiert gewesen sein und dennoch fand eine Okklusion desselben im Jodsilber statt. Stimmt dies mit der obigen Theorie streng überein?

6. Gallo[83]), 1906, bestimmte das elektrochemische Äquivalent des Jods, indem er die aus einer Jodkaliumlösung durch den Strom freigewordene Menge Jod mit Thiosulfat titrierte und sie mit der durch denselben Strom ausgeschiedenen Silbermenge verglich. Es wurden 24 Versuche ausgeführt und die ausgeschiedenen Mengen betrugen 0,15454—0,37025 g Ag und 0,18167 bis 0,43526 g J. Die von uns auf Ag = 107,883 bezogenen Jodwerte schwanken zwischen J = 126,77 bis 126,93 und als Mittelwert ergibt sich das Atomgewicht:

J = 126,84.

Dieser Wert ist aus zu ungenauen Versuchen abgeleitet, so daß er unseren modernen Wert gar nicht beeinflussen kann.

Übersicht der Atomgewichtsbestimmungen des Jods.

Autor	Jahr	Verhältnis		Atomgew. J =
Ladenburg	1902	AgJ : AgCl	vorläufig	126,95
		"	definitiv	126,943
Scott	1902	Ag : AgJ		126,916
Koethner und Aeuer	1904	AgJ : AgCl		126,919
		Ag : AgJ und AgJ : AgCl		126,917
Baxter	1904	Ag : AgJ	vorläufig	126,905
			definitiv	126,918
		Ag : J		126,922
		AgJ : AgCl		126,930*
Baxter	1905	AgJ : AgBr		126,928*
		AgJ : AgCl		126,928*
		AgJ : AgCl		126,929*
		Ag : J		126,932*
		J : AgJ		126,927*
		Ag : AgJ		126,934*

Den endgültigen Wert des Jods leiten wir aus den mit einem * bezeichneten Resultaten der letzten sieben von Baxter ausgeführten, ausgezeichnet untereinander übereinstimmenden Versuchsreihen ab.

Das moderne Atomgewicht des Jods beträgt

J = 126,930 (I),

mit einer Unsicherheit, die nur einige Einheiten der dritten Dezimalstelle beträgt, was aber auch durch die geringe Unsicherheit der neuen Silberbasis Ag = 107,883 veranlaßt ist.

Nach Baxter ist der Unterschied zwischen dem von ihm gefundenen Atomgewicht J = 126,930 und dem auf die moderne Silberbasis bezogenen, klassischen Werte von Stas, J = 126,824 = 0,106, schwer zu erklären, am wenigsten aber durch eine Verunreinigung des Jods von Stas mit Chlor oder Brom. Vergleichen wir z. B. die aus der totalen Synthese des Jodsilbers erhaltenen Verhältnisse: Ag : J = 100 : 117,6573 (Baxter) und 117,5373 (Stas), so ergibt sich eine Differenz von —0,120 und diese stellt, unserer Ansicht nach, die Summe der im Silber und im Jod von Stas enthaltenen Verunreinigungen, des Sauerstoffs im Silber und vielleicht des Wassers oder eines Gases (Sauerstoff?) in seinem Jod vor.

Bestimmung des Atomgewichts des Natriums.

Die moderne Atomgewichtsbestimmung des Natriums wurde von Richards und Wells[84]) 1905 in einer Arbeit ausgeführt, deren große Vorzüge vor allen ähnlichen, bisher ausgeführten Arbeiten wir bereits bei der modernen Bestimmung des Atomgewichts des Chlors, die einen Teil der betreffenden Arbeit bildet, hervorgehoben haben. Daselbst wurde auch die zur Bereitung des reinen Silbers dienende Methode angedeutet.

Die intensive Reinigung des angewandten Chlornatriums wurde besonders durch die Anwendung des zentrifugalen Abschleuderns der Mutterlauge, welches von Richards in die Laboratoriumspraxis eingeführt wurde ermöglicht.

Das Atomgewicht des Natriums wurde aus zwei Verhältnissen abgeleitet.

a) Ermittelung des Verhältnisses NaCl : AgCl. Ohne auf die zahlreichen, äußerst wertvollen Einzelheiten eingehen zu können, führen wir nur an, daß reines geschmolzenes Chlornatrium, von welchem nachgewiesen wurde, daß es beim Schmelzen im Vakuum keinen Gewichtsverlust an eingeschlossenen Gasen usw. erleidet, in einer Weise gewogen wurde, daß keine Wasserdampfanziehung eintreten konnte. Das Salz wurde in Wasser zu einer sehr verdünnten Lösung, die in etwa fünf Litern ein Mol enthielt (n/5), gelöst und mit einer ebenso verdünnten Silbernitratlösung gefällt. Die nur gemischte, aber nicht geschüttelte Flüssigkeit wurde nach 15stündigem Stehen durch einen Goochtiegel filtriert. Das Chlorsilber wurde zuerst mit einer sehr verdünnten Silberlösung und endlich mit Wasser, das mit wenig Salpetersäure angesäuert war, gewaschen. Das Chlorsilber wurde durch allmähliches Steigern der Temperatur auf 100° und später auf 150° getrocknet. Der gewogene Niederschlag von Chlorsilber wurde in einen Quarztiegel übertragen und, um die letzten, wahrscheinlich eingeschlossenen, Spuren von Wasser zu entfernen, zum Schmelzen erhitzt, und es zeigte sich, daß beim nachherigen Schmelzen im Chlorstrome keine Gewichtsänderung von Belang eintrat. Die in die ersten Filtrate übergehende geringe Spur von Chlorsilber wurde in der bei der Ermittelung des Atomgewichts des Chlors, speziell des Verhältnisses Ag : AgCl beschriebenen Weise bestimmt, und die Bestimmung der äußerst geringen in die Waschwässer übergehenden Menge Chlorsilber wurde mittels des Nephelometers ausgeführt.

Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Data sind selbstverständlich Vakuumgewichte.

NaCl : AgCl

NaCl g	AgCl g	NaCl für 100 AgCl
3,27527	8,03143	40,781
5,56875	13,65609	40,779
4,18052	10,25176	40,779
4,54319	11,14095	40,779
1,97447	4,84196	40,778
3,97442	9,74574	40,782
6,69495	16,41725	40,780
2,88692	7,07955	40,778
5,56991	13,65833	40,780
5,85900	14,36693	40,781
	Mittelwert:	40,780

Der moderne Wert für das Molekulargewicht des Chlorsilbers ist AgCl = 143,3409. Aus dem Verhältnis NaCl : AgCl = 40,780 : 100 ergibt sich das Molekulargewicht des NaCl = 58,4544 und dieses — Cl = 35,4579 gibt das Atomgewicht des Natriums **Na = 22,9965.**

b) Ermittelung des Verhältnisses NaCl : Ag. Möglichst annähernd äquivalente Mengen reines Silber und Chlornatrium, das zuerst im Platintiegel geschmolzen wurde, wurden eingewogen, wie in a) gelöst und die etwa n/5-Lösungen wurden in einem Fällungsgefäß im inaktinischen Licht in der Weise gemischt, daß die Silberlösung in die Chloridlösung eingetragen wurde. Der geringe in der über dem Chlorsilber stehenden klaren Flüssigkeit enthaltene Überschuß an Chlor- oder Silberionen wurde nach einer zur hohen Präzision ausgearbeiteten nephelometrischen Methode bestimmt. Es wurden die folgenden zehn Bestimmungen ausgeführt.

NaCl : Ag

NaCl g	Ag g	NaCl für 100 Ag
3,96051	7,30896	54,187
2,32651	4,29355	54,186
5,36802	9,90699	54,184
4,00548	7,39210	54,186
4,69304	8,66101	54,186
3,27189	6,03842	54,185
5,08685	9,38795	54,185
3,66793	6,76952	54,183
5,48890	10,12993	54,185
3,55943	6,56909	54,185
	Mittelwert:	54,185

Aus dem Verhältnis NaCl : Ag = 54,185 : 100 ergibt sich das Molekulargewicht des Chlornatriums NaCl = 58,4564 und daraus, nach Abzug des Cl = 35,4579 folgt das Atomgewichts des Natriums **Na = 22,9985.**

Schließlich zeigen noch Richards und Wells auf Grund besonderer Versuche, daß sie, indem sie genau wie Stas arbeiteten, gleich Stas ein von ihrem neuen (aber auf Ag = 107,93 bezogenen) Werte um + 0,02 differierendes Atomgewicht des Natriums erhielten. Sie fanden fälschlich, gleich Stas, Na = 23,046.

c) Bei Gelegenheit der Bestimmung der Umwandlungstemperatur des Salzes $NaBr \cdot 2H_2O$ führten Richards und Wells[65]) 1906 zwei Analysen des Bromnatriums aus. Die erste Probe erhielten sie durch Schmelzen ihres Salzes im Stickstoffstrome, während die zweite Probe in gleicher Weise aus einem von Baxter herrührenden Material bereitet wurde. Es wurde das Verhältnis NaBr : AgBr bestimmt.

NaBr g	AgBr g	NaBr für 100 AgBr
5,49797	10,03253	54,8014
3,64559	6,65248	54,8005
	Mittelwert:	54,8010

Aus dem Verhältnis NaBr : AgBr = 54,8010 : 100 ergibt sich das Atomgewicht des Natriums **Na = 22,9987.**

Dieses Atomgewicht ist identisch mit dem aus dem Verhältnis NaCl : Ag erhaltenen Wert Na = 22,9985, da es aber nur aus zwei Versuchen abgeleitet wurde, so darf ihm mit Rücksicht auf den endgültigen Wert kein zu großes

„Gewicht" erteilt werden, sondern es kann in das Resultat der zweiten Reihe, mit dem es identisch ist, einverleibt werden.

Aus der ersten Versuchsreihe, dem Verhältnis NaCl:AgCl, ergibt sich das Atomgewicht Na = 22,9965, aus der zweiten Versuchsreihe, dem Verhältnis NaCl:Ag und dem weiteren Verhältnis NaBr:AgBr, ergibt sich das Atomgewicht Na = 22,9985. Der Mittelwert dieser beiden, gut übereinstimmenden Zahlen ist Na = 22,9975.

Das moderne Atomgewicht des Natriums beträgt:

Na = 22,9975 (I) oder **Na = 22,998,**

mit einer sehr geringen Unsicherheit in der dritten Dezimalstelle.

Bestimmung des Atomgewichts des Kaliums.

Auch diese wichtige Naturkonstante wurde mit hoher moderner Genauigkeit von Richards mit seinen Mitarbeitern Staehler und Mueller bestimmt.

Zuerst wollen wir aber noch die Resultate einer älteren, aus derselben Schule herrührenden Atomgewichtsbestimmung des Kaliums anführen.

1. Richards und Archibald[86]), 1903. Bei Gelegenheit einer Atomgewichtsbestimmung des Cäsiums wurden zur Kontrolle der angewandten Methoden einige Atomgewichtsbestimmungen des Kaliums ausgeführt. Es wurde in zwei Versuchen zunächst das folgende Verhältnis bestimmt und wie folgt gefunden: AgCl:KCl = 100:52,022 und ferner das Verhältnis Ag:KCl = 100:69,115. Diese Resultate haben wir mit den weiter unten von Archibald erhaltenen kombiniert.

Ferner bestimmten Richards und Archibald das folgende Verhältnis und fanden es: $K_2O:N_2O_5$ = 87,232:100. Daraus ergibt sich mit N = 14,010 das Atomgewicht des Kaliums **K = 39,112.**

2. Archibald[87]), 1905. Die Bestimmung der oben angeführten Verhältnisse wurde von Archibald fortgesetzt und jedes derselben aus vier neuen Versuchen abgeleitet. Da die Resultate mit den von Richards und Archibald oben angeführten genau übereinstimmen, so geben wir die sechs Paare von Resultaten als zwei einzelne Reihen wieder.

a) Aus 1,99379—4,73606 g KCl wurde 3,83250—9,10362 g AgCl erhalten. Im Mittel beträgt das Verhältnis AgCl:KCl = 100:52,024. Daraus folgt das Atomgewicht des Kaliums **K = 39,115.**

b) Zur Fällung des in 1,99379—4,73606 g KCl enthaltenen Chlors wurde 2,88479—6,85280 g Silber verbraucht. Im Mittel beträgt das Verhältnis Ag:KCl = 100:69,114 und daraus folgt das Atomgewicht des Kaliums **K = 39,104.**

In diesen Versuchsreihen, in denen aus Kaliumchloroplatinat bereitetes und durch wiederholtes Fällen mit Chlorwasserstoffgas gefälltes, aber nicht bis zum Schmelzen erhitztes Chlorkalium angewandt wurde, wurde die höchste moderne Genauigkeit noch nicht erreicht. Dies war erst den folgenden mustergültigen modernen Untersuchungen vorbehalten.

3. Richards und Staehler[88]), 1907. Um ein zur Darstellung des Chlorkaliums geeignetes Anfangsmaterial zu erhalten, mußten aus demselben die analogen Salze von Na, Rb und Cs in tadelloser Weise durch Umkristallisieren völlig entfernt werden können. Dazu zeigte sich das Kaliumchlorat nicht so gut geeignet, wie das Kaliumnitrat. Indem wir bezüglich der wertvollen Einzelheiten auf die Originalabhandlung verweisen, führen wir

nur an, daß das Kaliumnitrat wiederholt umkristallisiert und die Mutterlauge mit Hilfe einer Zentrifuge von den Kristallen sehr intensiv entfernt wurde. Dann wurde das Kaliumnitrat in Wasser gelöst und in einer Platinschale durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas unter Eiskühlung in das Chlorkalium übergeführt. Die von der Einwirkung des entstehenden Königswassers auf das Platin herrührende, verhältnismäßig geringe Menge Kaliumchloroplatinat ist in einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Chlorkaliums unlöslich und dieses Salz wurde durch Filtration beseitigt. Nach dreimaligem Umkristallisieren und Abschleudern war die Salpetersäure und das Platinsalz völlig entfernt, und die Anwendung der Zentrifuge brachte hier einen gleichen Effekt hervor, als ob das Chlorkalium viele tausendmal in der gewöhnlichen Weise umkristallisiert worden wäre.

Das Silber wurde aus einer Lösung von reinem Nitrat durch Ammoniumformiat gefällt, durch Elektrolyse gereinigt, das noch etwas okkludiertes Nitrat enthaltende Metall wurde zuerst im elektrolytischen Wasserstoff und schließlich im Vakuum einer Gerykpumpe (nicht Quecksilberpumpe!) auf einem Schiffchen aus reinem Kalk geschmolzen. (Siehe Richards und Wells beim „Silber" und „Natrium".)

Das reine Chlorkalium wurde im Stickstoffstrome geschmolzen und in einer Platinkapsel eingeschlossen, nach der Methode der Kompensation gegen eine gleiche Kapsel usw. gewogen.

a) Ermittelung des Verhältnisses KCl:AgCl. Das zu einer etwa n/50-Lösung verdünnte Chlorkalium wurde durch eine ebenso verdünnte Silbernitratlösung, deren Gehalt der ersteren genau äquivalent war, gefällt, und nach völliger Klärung wurde, um eine Okklusion von Silbernitrat durch das Chlorid völlig zu verhindern, ein nur etwa 0,05 g betragender Überschuß von Silbernitrat hinzugefügt. Zum Filtrieren und Sammeln des Chlorsilbers diente ein Gooch-Munroe-Tiegel, dessen Boden aus Platinschwamm mit einer viele feine Löcher enthaltenden Platinplatte bedeckt war. Das Chlorsilber wurde zunächst durch eine, gleich stark wie die Mutterlauge über dem Chlorsilber verdünnte, Silbernitratlösung gewaschen, welche keine Spur von Chlorsilber löste, und dann mit verdünnter Salpetersäure. Das Chlorsilber wurde zuerst nach dem Trocknen bei 150° gewogen und dann der beim Schmelzen im Porzellantiegel entstehende Verlust ermittelt. In den salpetersauren Waschwässern wurde, nach starker Konzentrierung derselben durch Eindampfen im Vakuum, das in geringer Menge in Lösung gegangene Chlorsilber entweder durch Wägung als solches oder, mit noch besserem Erfolg, nephelometrisch bestimmt. Um in allen Fällen eine genau vergleichbare Trübung zu erhalten, wurde das gefällte Chlorsilber in Ammoniak gelöst und durch Salpetersäure wieder gefällt. Dies ist eine sehr wichtige Modifikation des bisherigen nephelometrischen Verfahrens, welche seine Genauigkeit sehr erhöht. Die folgenden Data sind selbstverständlich Vakuumgewichte.

KCl : AgCl			
KCl g	AgCl g	KCl für 100 AgCl	Atomgew. K =
4,36825	8,3986	52,012	39,097
5,56737	10,7038	52,013	39,098
6,41424	12,3323	52,012	39,097
3,27215	6,2913	52,011	39,095
4,83028	9,2870	52,011	39,095
	Mittelwert:	52,0118 ± 0,0004	39,0963

Aus dem Verhältnis KCl:AgCl = 52,0118:100 ergibt sich das Atomgewicht des Kaliums **K = 39,0963.**

b) Ermittelung des Verhältnisses Ag:KCl. Diese Versuchsreihe wurde mit großer Sorgfalt genau in derselben Weise ausgeführt, wie in der Arbeit von Richards und Wells, die bei der Bestimmung des Atomgewichts des Natriums aus dem Verhältnis Ag:NaCl unter b) angeführt wurde, und zwar mit den folgenden Resultaten (Vakuumgewichte):

Ag:KCl

KCl g	Ag g	KCl für 100 Ag	Atomgew. K =
3,88074	5,61536	69,109	39,100
7,44388	10,77156	69,107	39,097
5,00681	7,24514	69,106	39,096
5,04833	7,30515	69,107	39,097
8,19225	11,85412	69,109	39,100
4,99795	7,23230	69,106	39,096
5,16262	7,47042	69,107	39,097
	Mittelwert:	69,1073	39,0971

Der wahrscheinliche Fehler beträgt weniger als ± 0,0004.

Aus dem Verhältnis Ag:KCl = 100:69,1073 ergibt sich das Atomgewicht des Kaliums **K = 39,0971.**

4. Richards und Mueller[89]), 1907. In dieser Untersuchung, welche gleich der vorigen, mit der höchsten gegenwärtig erreichbaren modernen Präzision ausgeführt wurde, konnten die Autoren nicht das bereits als solches vorliegende, fertige Bromkalium durch wiederholtes Umkristallisieren reinigen, sondern sie mußten jeden seiner Bestandteile für sich einer Reinigung unterwerfen. Als Quelle des Kaliums diente das neutrale Kaliumoxalat, welches unter Anwendung des Zentrifugalverfahrens wiederholt umkristallisiert wurde. Das Brom wurde aus ebenso umkristallisiertem Kaliumbromat dargestellt. Das Bromkalium wurde durch Einwirkung des Broms auf eine in einer Quarzschale befindliche Lösung des neutralen Kaliumoxalats dargestellt und wiederholt umkristallisiert. Ein anderes Präparat wurde aus Bromammonium und Kaliumhydroxyd, welches nach einem geistreichen elektrolytischen Verfahren im Zustande tadelloser Reinheit dargestellt wurde, erhalten. Das reine Silber wurde nach den bereits früher wiederholt erwähnten Methoden dargestellt.

Vor dem Wägen wurde das Bromkalium in einem Platinschiffchen im Stickstoffstrome geschmolzen. Die Atomgewichtsbestimmung erfolgte nach zwei Methoden.

a) Eine verdünnte Lösung des Bromkaliums wurde mit einer in sehr geringem Überschuß hinzugefügten Silbernitratlösung, welche durch Auflösen der dem Bromkalium äquivalenten Menge von reinem Silber bereitet wurde, gefällt. Das erhaltene Bromsilber wurde auf einem Gooch-Munroe-Tiegel gesammelt, zuerst mit sehr verdünntem Silbernitrat, dann mit sehr verdünnter Salpetersäure gewaschen, bei 130° getrocknet, gewogen und die Spur der noch in demselben anwesenden Feuchtigkeit durch Schmelzen im Porzellantiegel bestimmt. Es wurden noch zwei Korrektionen angebracht, die aber beide sehr klein sind und in entgegengesetzter Richtung gehen, die eine für die spurenweise eintretende Korrosion des Platinschiffchens durch das Bromkalium, infolge welcher eine Spur Platin in das Bromsilber gelangt, die andere für die äußerst geringe Löslichkeit des Bromsilbers.

Die auf das Vakuum korrigierten Resultate sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

KBr : AgBr

Br g	AgBr g	KBr für 100 AgBr	Atomgew. K =
2,19027	3,45617	63,3728	39,097
4,19705	6,62285	63,3723	39,096
2,06723	3,26206	63,3719	39,095
2,58494	4,07889	63,3736	39,098
	Mittelwert:	63,3727 ± 0,0003	39,0965

Aus dem Verhältnis KBr : AgBr = 63,3727 : 100 folgt das Atomgewicht des Kaliums **K = 39,0965.**

b) Eine verdünnte Lösung des geschmolzenen Bromkaliums wurde mit einer äquivalenten Menge von gelöstem reinem Silber gefällt und die genaue Grenze der Reaktion wurde mit Hilfe des Nephelometers bestimmt. Die auf das Vakuum korrigierten Resultate dieser Reihe folgen hier:

KBr : Ag

Br g	Ag g	KBr für 100 Ag	Atomgew. K =
4,33730	3,93164	110,318	39,096
4,18763	3,79587	110,320	39,098
4,15849	3,76943	110,321	39,099
3,67867	3,33450	110,321	39,099
3,60484	3,26776	110,315	39,093
4,78120	4,33387	110,322	39,101
5,67997	5,14860	110,321	39,099
6,41587	5,81571	110,320	39,098
2,88134	2,61184	110,318	39,096
3,64383	3,30309	110,316	39,094
3,12757	2,83504	110,318	39,096
	Mittelwert:	110,3190 ± 0,0004	39,0973

Aus dem Verhältnis KBr : Ag = 110,3190 : 100 ergibt sich das Atomgewicht des Kaliums **K = 39,0973.**

Schlußfolgerung. Zur Ableitung des endgültigen modernen Atomgewichts des Kaliums sind — da man von den älteren Resultaten von Richards und Archibald absehen kann — nur die folgenden vier Verhältnisse verwendbar:

	Verhältnis	Atomgew. des K =	Zahl d. Versuche
Richards u. Staehler	KCl : AgCl	39,0963	(5)
	KCl : Ag	39,0971	(7)
Richards u. Mueller	KBr : AgBr	39,0965	(4)
	KBr : Ag	39,0973	(11)
	Mittelwert:	39,0969	(27)

Der Mittelwert wurde in der Weise berechnet, daß das „Gewicht" der einzelnen Versuche ihrer Anzahl entsprach.

Das moderne Atomgewicht des Kaliums beträgt:

K = 39,0969 (I) oder **K = 39,097**

mit einer nur geringen Unsicherheit in der dritten Dezimalstelle.

Übersicht der modernen fundamentalen Atomgewichte.

Wir geben nachstehend eine Übersicht der modernen Werte der fundamentalen Atomgewichte, wie sie sich aus den modernen Untersuchungen über das Atomgewicht des Stickstoffs und den von Richards und seinen Mitarbeitern ausgeführten, mustergültigen und sehr genauen Untersuchungen in ihrer richtigen Beziehung zu unserer Sauerstoffbasis O = 16 ergeben. In der zweiten, eingeklammerten Reihe zeigen wir, welche Änderung diese Werte erfahren würden, wenn sich das Atomgewicht des Stickstoffs von N = 14,010 auf N = 14,009 ändern würde. Eine Änderung des Atomgewichts des Stickstoffs um —0,001 oder 0,0071 Proz. seines Wertes würde eine Änderung der modernen Atomgewichtswerte nur um —0,0016 Proz. ihres Wertes herbeiführen.

Atomgewichte			O = 16, N = 14,010	Abgekürzt	O = 16, N = 14,009	Differenz
Silber,	Ag	=	**107,883**	**107,883**	(107,881)	—0,002
Chlor,	Cl	=	**34,4579**	**35,458**	(35,4573)	—0,0006
Brom,	Br	=	**79,9182**	**79,918**	(79,9168)	—0,0014
Jod,	J	=	**126,930**	**126,930**	(126,9278)	—0,0022
Natrium,	Na	=	**22,9975**	**22,998**	(22,9970)	—0,0005
Kalium,	K	=	**39,0969**	**39,097**	(39,0962)	—0,0007

Allen unseren weiteren Berechnungen der Atomgewichte der übrigen Elemente haben wir die ungekürzten, meist vier Dezimalstellen besitzenden Atomgewichtswerte der fundamentalen Elemente zugrunde gelegt. Die eventuellen kleinen Verbesserungen oder Änderungen dieser Werte werden in den weiteren Teilen dieses Werkes besprochen werden.

Die auf O = 16 und Ag = 107,883 bezogenen Atomgewichte der fundamentalen und der weiter folgenden übrigen Elemente der ersten natürlichen Gruppe bezeichnen wir als „moderne" Atomgewichtswerte. Diese bilden die erste Reihe.

Um aber die veralteten, in der internationalen Atomgewichtstafel enthaltenen Werte verständlich zu machen, haben wir daneben auch die auf die unrichtige sekundäre Basis, Ag = 107,93, bezogenen Atomgewichtswerte angeführt und dieselben als „antike" Werte bezeichnet. Diese bilden die zweite Reihe. Sie beziehen sich auf die „antiken" fundamentalen Werte: Ag = 107,930; Cl = 35,473; Br = 79,953; J = 126,985; Na = 23,008 und K = 39,114. Die direkt auf den Sauerstoff, O = 16, ferner auf N = 14,010 und S = 32,072 (Richards und Grinnell Jones, 1907) bezogenen Werte bleiben in den beiden Reihen identisch.

Literatur.

1) Clarke in seiner „Recalculation of Atomic Weights", Washington 1897, und die sub 69) angeführte Methode.
2) Lothar Meyer und Seubert, Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883.
3) Stas, Oeuvres Complètes. I. 441.
4) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. I, 41, 1885.
5) Van der Plaats, Ann. chim. phys. (6) **7**, 499—532, 1886.
6) Jul. Thomsen, Zeitschr. phys. Chem. **13**, 726, 1894.
7) Berzelius, Trommsdorffs N. Journ. Pharm. II, **2**, 44, 1818; ferner Pogg. Ann. **8**, 1, 1826 und Lehrbuch 5. Aufl., 3. Bd., S. 1189, 1845.
8) Penny, Phil. Trans. 1839, 20.
9) Pelouze, Compt. rend. **15**, 959, 1842.

10) Marignac, Oeuvres Complètes. I. 57.
11) Gerhardt, Compt. rend. **21**, 1280, 1845.
12) Maumené, Ann. chim. phys. (3) **18**, 71, 1846.
13) Faget, Ann. chim. phys. (3) **18**, 80, 1846.
14) Stas, Oeuvres Complètes. I. 404 und 405.
15) Stas, Oeuvres Complètes. III. 275 ff.
16) Marignac, Oeuvres Complètes. I. 84.
17) Millon, Ann. chim. phys. (3) **9**, 400, 1843.
18) Penny, Phil. Trans. 1839, 25.
19) Marignac, Oeuvres Complètes. I. 80.
20) Stas, Oeuvres Complètes. I. 645.
21) Stas, daselbst. I. 635.
22) Millon, siehe 17).
23) Stas, Oeuvres Complètes. I. 628.
24) Berzelius, Afhandlingar Fys. Kem. Min. III, 194; Gilb. Ann. **38**, 287, 1811; Afhandlingar V, 108; Gilb. Ann. **38**, 166; Afhandlingar V, 389; Schweigg. Journ. **23**, 107; Trommsd. N. Journ. Pharm. II, **2**, 44, 1818; Thomsons Annals of Philosophy **15**, 89, 1820; Pogg. Ann. **8**, 17, 1826.
25) Turner, Phil. Trans. 1829, 291.
26) Penny, Phil. Trans. 1839, 28.
27) Marignac, Oeuvres Complètes. I. 79.
28) Maumené, Ann. chim. phys. (3) **18**, 41, 1846.
29) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 134, 1859.
30) Stas, Oeuvres Complètes. I. 341.
31) Richards und Wells, A Revision of the Atomic Weights of Sodium and Chlorine. Publication of the Carnegie Institution in Washington No. 28, 1905, S. 65.
32) Marignac, Oeuvres Complètes. I. 83.
33) Stas, Oeuvres Complètes. I. 587 und 603.
34) Huntington, Proc. Amer. Acad. **17**, 28, 1878.
35) Baxter, Proc. Amer. Acad. **42**, 202, 1903.
36) Richards, Proc. Amer. Acad. **25**, 195 flg, 1888.
37) Richards, Proc. Amer. Acad. **29**, 55, 1891.
37a) Brauner, Monatsh. f. Chemie **10**, 422, 1889.
38) Marignac, Oeuvres Complètes. I. 363. [1902.
39) Stas, Oeuvres Complètes. I. 562 und 581; Baxter, Proc. Amer. Acad. **41**, 76,
40) Marignac, Oeuvres Complètes. I. 77.
41) Stas, Oeuvres Complètes. I. 363.
42) Stas, daselbst. I. 361.
43) Stas, daselbst. I. 363.
44) Stas, daselbst. I. 766—767 und 775—777.
45) Stas, daselbst. I. 468—539. [No. 69, S. 7—24, 1907.
46) Richards und Staehler, Carnegie Institution of Washington, Publication
47) Marignac, Oeuvres Complètes. I. 82.
48) Stas, Oeuvres Complètes. I. 747.
49) Richards und Mueller, l. c. sub 46) S. 42.
50) Marignac, Oeuvres Complètes. I. 86.
51) Pelouze, Compt. rend. **20**, 1047, 1845.
52) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 182, 1859.
53) Stas, Oeuvres Complètes. I. 370.
54) Stas, Oeuvres Complètes. I. 768—769 und 778—779.
55) Richards und Wells, l. c. sub 31) S. 52.
56) Stas, Oeuvres Complètes. I. 796—801.
57) Berzelius, Pogg. Ann. **8**, 47; „Afhandlingar" V, 388.
58) Marignac, Oeuvres Complètes. I. 60.
59) Marignac, daselbst. I. 78.
60) Maumené, Ann. chim. phys. (3) **18**, 63, 1846.
61) Richards und Staehler, l. c. sub 46) S. 21.
62) Berzelius, „Afhandlingar" V, 117; Gilb. Ann. **38**, 171, 1811; Trommsd. Journ. Pharm. XXI, 87, 1812.

63) Ramsay und Aston, Journ. Chem. Soc. **63**, 211—217, 1893.
64) Richards und Wells, l. c. sub 31) S. 44.
65) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 162, 1859.
66) Baxter, Proc. Amer. Acad. **42**, No. 11, S. 213, 1907.
67) Berzelius, Ann. chim. phys. (2) **40**, 430, 1729.
68) Baxter, Proc. Amer. Acad. **41**, No. 4, S. 76, 1906.
69) Clarke, Journ. Amer. Chem. **27**, 5, 321—328, 1902.
70) Scott, Chem. Soc. Journ. **71**, 550, 1897.
70a) Leduc, Compt. rend. **125**, 299, 1897.
71) Ostwald, Lehrbuch I, 35.
72) Guye, Bull. Soc. Chim. **32** und **34**, S. 1 flg., 1905; Journ. Chim. Phys. **4**, 174 bis 185, 1906; Guye und Ter-Gazarian, Compt. rend. **143**, 411—413, 1906.
73) Richards und Forbes, l. c. sub 46) S. 47—65.
74) Gray, Dissertation, Bonn 1907.
75) Dixon und Edgar, Phil. Trans. **205**, 169, 1905.
76) Richards und Wells, siehe 31) S. 1—35 und 57—70.
77) Guye und Ter-Gazarian, Compt. rend. **143**, 1243, 1906.
78) Ladenburg, Berichte **35**, 2275.
79) Scott, Proc. Chem. Soc. **18**, 112, 1902.
80) Koethner und Aeuer, Berichte **37**, 2536, 1904; Liebigs Annalen **337**, 124, 362, 1904.
81) Baxter, Proc. Amer. Acad. **41**, No. 8, 419—436, 1905.
82) Baxter, Proc. Amer. Acad. **41**, No. 4, 73—85 ,1905.
83) Gallo, Gazz. chim. ital. **36**, 116 1906.
84) Richards und Wells, l. c. sub 31) S. 1—56.
85) Richards und Wells, Proc. Amer. Acad. **41**, No. 20, S. 443, 1906.
86) Richards und Archibald, Proc. Amer. Acad. **38**, No. 16, 457—463, 1906.
87) Archibald, Trans. Roy. Soc. Canada 1904, III, 47.
88) Richards und Staehler, l. c. sub 46) S. 1—24.
89) Richards und Mueller, l. c. sub 46) S. 25—44.

Abgeschlossen im Februar 1908. Brauner.

Nachtrag zu den fundamentalen Atomgewichten.

Die auf S. 181 angekündigte Untersuchung über das Atomgewicht des Chlors wurde soeben von Noyes publiziert (Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 13—29, Jan. 1908). In dieser schönen Arbeit findet Noyes durch Synthese des Chlorwasserstoffs aus gewogenen Mengen Wasserstoff (im Palladium) und Chlor (aus K_2PtCl_6 bei 400°) das Atomgewicht des Chlors, Cl = 35,184, wenn H = 1. (Aus dem Verhältnis H : Cl folgt Cl = 35,1843 [12 Versuche] und aus dem Verhältnis H : HCl folgt Cl = 35,1837 [11 Versuche].) Die mittlere Abweichung vom Mittel oder die Unsicherheit dieser Zahl beträgt 35,184 ± 0,0051, d. h. sie ist, wie wir dies richtig l. c. voraussetzten, größer als $^1/_{10000}$ und wenn man dieselbe mit Hilfe der Wasserstoffzahl H = 1,00775 ± 0,0001 (Unsicherheit) auf O = 16 umrechnet, so erhält man Cl = 35,4567 ± 0,0086 (Unsicherheit) oder Cl = 35,457. Daraus wird weiter, wie l. c. von uns bereits angegeben, der moderne Wert für das Atomgewicht des Silbers zu Ag = 107,879 ± 0,032 oder Ag = 107,88 berechnet, wobei seine Unsicherheit 12mal so groß ist als die des von uns abgeleiteten Wertes Ag = 107,883 ± 0,0027. Es ist interessant, daß der von Noyes eingeschlagene mühsame, experimentelle Weg praktisch zu demselben Resultate führt, wie unsere auf Grund der Versuche von Richards und Forbes vorgenommene Berechnung.

Natrium. Na.

Atomgewicht des Natriums.

Moderner Wert: Na = 22,998 (O = 16, Ag = 107,883).
Antiker Wert: Na = 23,008 (Ag = 107,930).

a) Wahl des Atomgewichts.

Berzelius sah klar, daß zwischen der Atomtheorie von Dalton und dem Gesetze der multiplen Proportionen, ausgedrückt in den Verbindungsformen der einfacheren anorganischen Verbindungen, ein so inniger Zusammenhang besteht, daß man beinahe annehmen könnte, er hätte eine Ahnung davon gehabt, daß in dem genannten Falle „die Valenz nur ein Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen ist" (Blomstrand 1869). So nahm er z. B. für die Oxyde der Elemente die Verbindungsformen RX_1, RX_2, RX_3, RX_4, RX_5, RX_6 und RX_7 an, wie wir dies auch heute tun, unter weiterer Annahme von RX_8. Es ist selbstverständlich, daß er eine intermediäre Verbindungsform R_2X_3 nicht annehmen konnte — ein Element kann, modern ausgedrückt, nicht $1\frac{1}{2}$-wertig sein — und deshalb konnte er keine „Sesquioxyde", z. B. Fe_2O_3, zulassen. Der Irrtum besteht, wie wir heute wissen, darin, daß das O-Atom nicht einem X wie ein Halogenatom, sondern dem X_2 entspricht. So schrieb Berzelius die Formeln der unseren modernen Verbindungsformen RX und RX_2 entsprechenden „Monoxyde" sämtlich RO_2, wie NaO_2, KO_2, CaO_2, FeO_2 usw., die Formeln der „Trioxyde" oder „Sesquioxyde", welche der Verbindungsform RX_3 entsprechen, wurden RO_3, wie AlO_3, FeO_3, CrO_3. Deshalb mußte die Zusammensetzung der zweimal so viel Sauerstoff als das Chromoxyd CrO_3 enthaltenden Chromsäure, durch die Formel CrO_6, entsprechend unserer richtigen Verbindungsform CrX_6 ausgedrückt werden.

Als jedoch Mitscherlich 1819 seine Arbeiten über den Isomorphismus veröffentlichte, nahm Berzelius bereitwillig die Grundsätze dieser neuen Lehre an. Er erkannte, daß die mit der Schwefelsäure SO_3 (in ihren Salzen) isomorphe Chromsäure nicht mehr als CrO_6 angesehen werden kann, sondern die der Schwefelsäure analoge Zusammensetzung CrO_3 besitzen muß. Dann mußte aber die Zusammensetzung des Chromoxyds durch Cr_2O_3 und diejenige des mit ihm isomorphen Eisenoxyds durch Fe_2O_3 ausgedrückt werden, d. h. Berzelius mußte die Existenz der Sesquioxyde zugeben. Das Eisenoxydul wurde dann FeO, das mit ihm isomorphe Zinkoxyd wurde ZnO, und es war nur selbstverständlich, daß auch die weiteren Monoxyde, wie MgO_2, CaO_2, KO_2 usw. die Formeln MgO, CaO, KO, NaO, AgO, HgO, PbO, CoO, NiO erhielten. Es ist klar, daß auch die Atomgewichte der in den genannten Oxyden enthaltenen Elemente auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes reduziert werden mußten. So wurden die Atom-

gewichte der Elemente: Na, K, Ag, die wir in ihren Hauptoxyden als einwertig betrachten, von dem Vierfachen ihres heute angenommenen Wertes auf das Doppelte davon reduziert, während bei den Elementen Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Pb, Fe, Cr, Cu, Au, unter denen acht in ihren Hauptoxyden zweiwertig sind, die Atomgewichte von dem nur Doppelten auf das Einfache des heutigen Wertes reduziert wurden. Diese neuen Atomgewichtswerte von Berzelius wurden von ihm in seiner berühmten Atomgewichtstafel aus dem Jahre 1826 veröffentlicht. Einige davon befanden sich im Einklange mit der Regel von Dulong und Petit, andere aber nicht, denn für Berzelius hatten Gründe chemischer Natur eine größere Bedeutung, ein größeres Gewicht, als Gründe physikalischer Natur.*) Er behielt die doppelten Atomgewichte der Elemente Li, Na, K, Ag bis zu seinem Tode, möglicherweise auch aus dem Grunde, weil solche Formeln, wie $NaO \cdot SO_3$ oder (Li, K, Ag) $O \cdot SO_3$, $NaO \cdot NO_5$ (N durchstrichen = 2 N), KCl (Cl durchstrichen = 2 Cl) mit den Äquivalentformeln der Gmelinschen Schule identisch waren.**)

Die doppelten Atomgewichte der Elemente Li, Na, K und Ag wurden erst später, und zwar auf Grund der folgenden Erwägungen, halbiert.

Regnault bestimmte 1840 die spezifische Wärme einer großen Reihe von einfachen Körpern mit einer großen Genauigkeit. Er erkannte, daß man das Atomgewicht des Silbers mit der Regel von Dulong und Petit nur dann in Einklang bringen kann, wenn man den bisherigen Wert von Berzelius (Ag = 1351,6, wenn O = 100, gleich Ag = 216, wenn O = 16) halbiert. Später, 1849, erkannte Regnault dasselbe in bezug auf die Elemente Kalium und Natrium und er bestimmte endlich 1862 auch die spezifische Wärme des Lithiummetalls. Nach Regnault muß die Zusammensetzung der Oxyde der drei genannten Elemente durch die Formeln Ag_2O, K_2O und Na_2O ausgedrückt werden. Für diese Formeln sprechen einerseits der Isomorphismus der Sulfide Ag_2S und Cu_2S, der Chloride AgCl und CuCl, andererseits aber der Isomorphismus des Ag_2SO_4 mit dem Na_2SO_4; dagegen ist aber „kein Alkalisalz dem entsprechenden eines Oxyds von der Formel RO isomorph".

Auch H. Rose macht 1857 den Vorschlag, „im wesentlichen zu den Atomgewichten von Berzelius zurückzukehren", tritt aber dem Vorschlag von Regnault bei, die Atomgewichte des Silbers und der Alkalimetalle zu halbieren und ihre Oxyde R_2O zu schreiben. Er stützt sich ebenfalls auf die Regel von Dulong und Petit. Dagegen wird die Regel von Avogadro von ihm mißverstanden.

Gerhardt erkannte, daß das „Äquivalent", das ist die Molekel, wie Cannizzaro sagte, der Essigsäure nicht, wie Berzelius annahm, $C_4H_8O_4$, sondern $C_2H_4O_2$ ist. Da ein Äquivalent dieser Säure eine Menge Silberoxyd sättigt, „welche ein Atom Metall enthält" (!), so muß die Formel des Silberacetats nicht $C_4H_6AgO_4$, sondern $C_2H_3AgO_2$ und das Atomgewicht des

*) Interessant ist, was Berzelius (Lehrbuch V, 3. 1215) darüber sagt: „Es ist eine noch nicht entschiedene Frage, ob die Zahl Ag = 1349,66 (O = 100) das Äquivalentgewicht (Ag = 108, O = 8) oder das Atomgewicht (Ag = 216, O = 16) ist. Sowohl nach den Versuchen von Dulong und Petit, als nach denen von Regnault deutet die spezifische Wärme darauf hin, daß es das Äquivalentgewicht ist. Fänden niemals Abweichungen bei dem Zeugnis der spezifischen Wärme statt, so wäre dies unumstößlich. Es ist aber bekannt, daß es deren gibt, und das Silber kann eine davon sein".

**) Gmelin nahm, seit 1826, das Äquivalent Na = 23 an, gleich Prout, 1815, und Meinecke, 1817; Thénard, 1826, nahm Na = 46 an, ebenso wie Meißner, 1834, und Kühn, 1837 in ihren Tabellen.

Silbers halb so groß sein, wie dasjenige von Berzelius, also Ag = 108. Die Protoxyde der Metalle erhalten jetzt mit dem Wasser vergleichbare Formeln und werden K_2O, Ag_2O. Gerhardt ging aber zu weit und halbierte auch die Atomgewichte unserer zweiwertigen Metalle und schrieb ihre Oxyde: Ca_2O, Pb_2O. Die Formeln der Chloride schrieb er ebenfalls teils richtig: HCl, KCl, AgCl, teils unrichtig: CaCl, PbCl. Es war erst Cannizzaro 1858 vorbehalten, die Atomgewichte derjenigen Elemente, die von Gerhardt unrichtigerweise halbiert wurden, wieder doppelt so groß anzunehmen, wie Gerhardt, d. h. auf Berzelius, nach 1826, zurückzugehen. Er stützte sich dabei auf die von Kopp und Woestyn erweiterte Regel von Dulong und Petit und auf hier nicht näher anzuführende chemische Analogien.

Seit Cannizzaro sind die Atomgewichte der Elemente, mit Ausnahme derjenigen einer Anzahl „seltener" Elemente, was ihre Größenordnung anbelangt, endgültig sichergestellt.

Bei den analogen Betrachtungen über die Atomgewichte einer Anzahl anderer Elemente werden wir auf das hier Gesagte in Kürze hinweisen.

Unser Atomgewicht des Natriums, dessen normale Verbindungen der Valenzform RX entsprechen, ist von der Größenordnung Na = 23 und es steht im Einklange mit den folgenden Gesetzen und Regeln.

1. Mit dem Gesetz von Avogadro. Die Dampfdichte wurde, mit einiger Annäherung, nur vom Natriummetall bestimmt und weist auf eine einatomige Molekel hin. Dasselbe Resultat ergaben auch die mit dem Natriummetall, welches in anderen Metallen gelöst war, angestellten kryoskopischen Untersuchungen. Auch das Verhalten der Natriumverbindungen in Lösungen steht im vollen Einklange mit unserem Atomgewicht. Das Natrium tritt als einwertiges Kation auf.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn die Atomwärme des Natriummetalls wurde zu $a \cdot c = 6{,}76$, also normal, gefunden.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus nur teilweise. Die Natriumverbindungen haben entweder einen anderen Wassergehalt als die analogen Salze der übrigen Alkalimetalle, oder er fehlt bei ihnen oft gänzlich. Ferner haben sie ein anderes spezifisches Volum als die letzteren. Deshalb sind sie mit ihnen im allgemeinen nicht isomorph, höchstens in einigen komplizierten Silicaten. Dagegen zeigt das Natrium in bezug auf Isomorphie sehr nahe Beziehungen zum einwertigen Silber in einer Reihe von Salzen.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Natriums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 23, eines in der I. Gruppe, 3. Reihe (I—3) stehenden Elementes. Dabei nimmt das Natrium gegenüber den anderen Elementen der Alkalien eine Ausnahmestellung ein, denn es ist noch als das letzte „typische" Element zu betrachten, ferner steht es in einer unpaaren Reihe, wonach ihm weniger basische Eigenschaften zukommen sollten, was auch damit zusammenhängt, daß es von Mendelejew als erstes Glied der Untergruppe Na, Cu, Ag, Au angesehen wird, doch da es der zweiten kleinen Periode angehört, ist es wieder viel weniger negativ, als die übrigen Elemente dieser Untergruppe.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Die Bestimmung sowohl des „antiken" als auch des „modernen" Wertes des Atomgewichts des Natriums wurde bei der Bestimmung der Atomgewichte der fundamentalen Elemente beider Arten eingehend behandelt. Brauner.

Natrium.

Vorkommen. Das Natrium gehört zu den in der Natur am weitesten verbreiteten Elementen. Es läßt sich in fast allen Mineralien nachweisen. Besonders reich an Natriumverbindungen ist der Natronfeldspat (Albit, Oligoklas). Da das Natrium imstande ist, auch das Kalium und das Calcium zu mehreren Prozenten zu ersetzen, findet es sich auch in jedem Kalimineral und in jedem Kalkstein.

In freiem Zustande kommt das Natrium in der Natur nicht vor, da es an der Luft sofort in Hydroxyd oder Carbonat verwandelt wird. Dagegen finden sich einige seiner Salze in reinem Zustande als Mineralien, so vor allem die durch Verdunsten des Meerwassers entstandenen ungeheuren Salzlager, in welchen das Chlorid als Steinsalz in unerschöpflichen Mengen vorhanden ist, ferner das Sulfat, das namentlich in Doppelsalzen vorkommt wie im Glauberit (Natrium-Calciumsulfat) und Blödit (Natrium-Magnesiumsulfat-Tetrahydrat). Zu erwähnen sind ferner noch die mächtigen Lager von Natronsalpeter in Chile und von Kryolith (Natrium-Aluminiumfluorid) in Grönland.

Das Carbonat (Sesquicarbonat) findet sich in Ägypten als Trona, in Südamerika als Urao. Das Borat wird als Borax oder Tinkal in Tibet, Indien und Kalifornien gewonnen. Das Carbonat bildet endlich noch das Doppelsalz Gaylussit (mit Calciumcarbonat), das Borat mit der entsprechenden Calciumverbindung den Boronatrocalcit oder Kryptomorphit.

Im Meereswasser sind 2,6—2,9 Proz. Kochsalz enthalten. Die Salzsolen weisen bedeutend höhere Konzentrationen auf als das Meerwasser (bis zu 26 Proz. NaCl). In Mineral- und Quellwässern findet sich das Natrium auch als neutrales oder saures Carbonat oder Sulfat.

Bei dem Prozesse der Verwitterung gelangt das Element aus den Mineralien der älteren Formationen in die jüngeren Schichten der Erdkruste und bildet einen wesentlichen Bestandteil der Ackerkrume. Von hier aus gelangt es in die Pflanze, welche allerdings Kaliumverbindungen in weit höherem Grade aufzunehmen vermag als Natriumsalze. Die Frage, ob die Pflanze zum Leben einer bestimmten, wenn auch kleinen Menge an Natriumverbindungen bedarf, ist noch nicht mit Sicherheit entschieden, jedenfalls ist der tatsächlich gefundene Gehalt der Landpflanzen an Natrium im Verhältnis zum Kalium im allgemeinen klein. Diese Tatsache steht vielleicht mit einer besonderen Eigenschaft des Bodens im Zusammenhange: die Ackererde hat nämlich die Fähigkeit, den Lösungen, welche Kaliumsalze enthalten, letztere zu entziehen und so fest zu binden, daß sie von Wasser nicht ohne weiteres fortgespült werden können. Der Gehalt des Bodens an Kaliumsalzen ist daher

immer annähernd konstant. Dagegen besitzt die Ackererde die gleiche Eigenschaft den Natriumverbindungen gegenüber nicht. Infolgedessen ist der Gehalt des Bodens an diesen von Zufälligkeiten abhängig und daher schwankend. Auf diese Erscheinungen mag es auch zum Teil zurückzuführen sein, daß das Meerwasser so viel Natrium- und so wenig Kaliumsalze enthält, da letztere, die doch ebenso wie die Natriumverbindungen in großer Menge bei dem Verwittern der Gesteine unter dem Einfluß der Feuchtigkeit und des Kohlensäuregehalts der Luft oder der direkten Einwirkung des Wassers entstehen, auf dem Wege zum Meere von dem Boden zurückgehalten werden.

Durch den großen Reichtum des Meerwassers an Natriumsalzen ist es andererseits bedingt, daß die Strand- und Seepflanzen Natriumverbindungen in beträchtlicheren Mengen enthalten als die Landpflanzen. Es handelt sich hierbei vornehmlich um die Salze organischer Säuren, daneben findet sich das Natrium aber auch als Chlorid, Sulfat oder Jodid. Verascht man solche Seepflanzen, so bildet sich bisweilen eine unlösliche Verbindung mit dem Erdalkaliphosphat[1]), weshalb der Natriumgehalt der Asche einiger derartiger Pflanzen früher manchmal übersehen wurde.

Mit der Nahrung gehen die Natriumsalze auch in den Tierorganismus über, der ihrer in gewisser Menge bedarf. Die tierischen Flüssigkeiten sind vornehmlich reich an Kochsalz. Auch in der Luft ist dieses stets nachweisbar (Kirchhoff und Bunsen). Es gelangt durch das Verdunsten kochsalzhaltigen Wassers in geringer Menge dorthin.

Geschichte. Von den Verbindungen des Natriums ist wohl am längsten die Soda bekannt, wenigstens scheinen schon einige Stellen des Alten Testaments auf die Kenntnis dieses Stoffes hinzudeuten.[2]) Dort ist nämlich die Rede von einem Körper „neter", von dem es in Jeremias 2, 22 heißt: „Neter dient vermischt mit Öl als Seife. Wenn man Wasser darauf gießt, so schäumt es." Man hat das Wort daher abgeleitet von „natar", d. h. aufspringen.

Die Bezeichnung ging dann als „*νίτρον*" in das Griechische, sowie als „nitrum" in das Lateinische über. Dieser Ausdruck bezog sich aber nicht auf den Salpeter, wie man nach der Bedeutung von „acidum nitricum" — Salpetersäure — vielleicht vermuten könnte, sondern auf das Carbonat, wahrscheinlich sogar speziell auf die Soda (Dioscorides, Plinius). Jedenfalls unterscheidet im 16. Jahrhundert Biringuccio „nitrum" von dem „sal nitri", d. h. Soda von dem salzig schmeckenden Salpeter.

Schon etwas früher hatten die Araber in Europa die Bezeichnungen „natrun", „natrum" und „natron" für die Soda im Gegensatz zu dem Salpeter „nitrum" eingeführt. Identisch damit wurde das Wort „kali" oder „alkali" gebraucht, das sich von „qaljan", die Asche der Pflanzen, ableitet (Geber). Dabei wurde die hauptsächlich Natriumcarbonat enthaltende Asche der Seepflanzen noch nicht von der der kalireicheren Landpflanzen unterschieden. Man bezeichnete beide gemeinsam als fixes Alkali oder Laugensalz im Gegensatz zu dem flüchtigen Ammoniumsalz.

Nachdem dann einmal erkannt war, daß das „milde Salz" durch Kalk in „ätzendes" umgewandelt werden konnte, zeigte Black im Jahre 1756, daß das milde Salz aus einer Verbindung des ätzenden mit „fixer Luft" (Kohlensäure) bestehe. Inzwischen hatte Duhamel de Monceau (1736) den Unterschied zwischen dem „alcali minerale", dem aus Steinsalz erhaltenen Natriumsalze, und dem „alcali vegetabile", dem aus Pflanzenasche gewonnenen Kalium-

carbonate, kennen gelehrt. Marggraf fand ferner die Unterscheidung beider Elemente durch die Flammenfärbung, während Klaproth im Jahre 1796 nachwies, daß auch das Alcali vegetabile in Gesteinen sich finde (Leucit). Seitdem unterschied man beide Alkalimetalle in der auch heute noch üblichen Weise. Im Französischen und Englischen haben sich die Bezeichnungen „potassium" für Kalium und „sodium" für Natrium erhalten.

Während Lavoisier die Oxyde der Alkalimetalle noch für die Grundstoffe selbst hielt, gelang es Davy als erstem, die Elemente durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Hydroxyde in reinem Zustande darzustellen (1807).

Das Verbindungsgewicht des Natriums bezogen auf $O = 16$ beträgt: $Na = 23{,}00$. (Vgl. S. 204.)

Die Wertigkeit des Elements ist entsprechend seiner Stellung in der ersten Vertikalreihe des periodischen Systems gleich 1. Früher ist auch gelegentlich eine Mehrwertigkeit der Alkalimetalle diskutiert worden.[3])

Die **Darstellung des Metalls** selbst, das sich wegen seiner großen Verbindungsfähigkeit in der Natur nicht in freiem Zustand findet, kann aus seinen Derivaten entweder auf chemischem Wege oder mittels des elektrischen Stroms erfolgen. Davy[4]) elektrolysierte in einer als Kathode dienenden Platinschale ein angefeuchtetes Stück Ätznatron. Als Anode diente ein Platindraht. Das Element schied sich in der Schale in kleinen Kügelchen ab. Besser verfährt man in der Weise, daß man in einer Platinschale Quecksilber mit konzentrierter Natronlauge und etwas festem Ätznatron überschichtet und dann elektrolysiert. Aus dem gebildeten Natriumamalgam wird das Quecksilber in einer Atmosphäre von Petroleumdampf, um den Zutritt der Luft zu verhindern, abdestilliert.

In der Technik werden zur Gewinnung von metallischem Natrium mittels Elektrolyse vornehmlich die Verfahren von Castner, Grabau und Borchers angewandt.[5]) Ersterer[6]) elektrolysiert Ätznatron in einem sehr einfachen Apparate mit Diaphragma bei einer Temperatur, die nur etwa 20° über dem Schmelzpunkte der Verbindung liegt. Wesentlich ist hierbei, daß die Temperatur nicht zu hoch steigt, da sonst Nebenreaktionen (Bildung von Natriumsuperoxyd u. a.) sich abspielen. Das abgeschiedene Metall wird möglichst schnell mit einem sehr fein durchlöcherten Löffel abgeschöpft, der nur das geschmolzene Ätznatron, nicht aber das Metall hindurchläßt.

Die elektrolytische Darstellung des Natriums aus geschmolzenem Kochsalz[7]) bot zuerst erhebliche Schwierigkeiten, da das entstehende Metall von dem überschüssigen Chlorid unter Bildung von „Natriumsubchlorid" aufgenommen wurde (s. dasselbe). Diese Substanz oxydiert sich entweder sofort an der Oberfläche oder vereinigt sich wieder mit dem an der Anode entwickelten Chlor unter Rückbildung des Ausgangsmaterials. Um diesen Übelstand zu beseitigen, schlug Höpfner[8]) vor, auf dem Boden des als Anode dienenden Tiegels eine Schicht Kupfer, Silber, Blei[9]) oder eines anderen Metalls — nur Quecksilber ist seines niedrigen Siedepunktes wegen ausgeschlossen — auszubreiten. Als Kathode taucht Kohle oder ein Metall in das geschmolzene Natriumchlorid. Das entstehende Chlor greift das Anodenmaterial an, wobei das sich hier bildende Chlorid des angewandten Schwermetalls wegen seines hohen spezifischen Gewichts unten bleibt. Das leichte Natrium geht nach oben und kann für sich gesammelt oder unter Luftabschluß destilliert werden.

Grabau[10]) vermeidet die Bildung von Subchlorid durch Erniedrigung

der Schmelztemperatur mittels Zusatzes von Fremdstoffen. Als solche dienen Chlorkalium einerseits und ein Erdalkalichlorid andererseits. Auch NaF ist zu diesem Zwecke geeignet.[11]) Die Masse schmilzt dann bereits bei Dunkelrotglut und liefert bis zu 95 Proz. der theoretischen Ausbeute.

Versuche, die Darling[12]) unter Verwendung von geschmolzenem Salpeter und Regenerierung der entstehenden Sauerstoff-Stickstoffverbindungen angestellt hat, scheinen nicht zu brauchbaren Ergebnissen geführt zu haben.

Neben den elektrochemischen Darstellungsweisen des Natriums haben die rein chemischen Methoden, nach welchen das Metall früher fast ausschließlich gewonnen wurde, mehr und mehr an Bedeutung verloren. Das Prinzip der chemischen Verfahren ist sehr einfach: Reduktion von Natriumcarbonat oder -hydroxyd durch Kohle oder Eisen.[13])

Zu diesem Zwecke wird reines Natriumcarbonat mit Kohle und Kreide zusammengemahlen. (Über die angewandten Mengenverhältnisse siehe z. B. Schädler[14]) und Deville.[15])) Das trockene Gemenge wird in einer eisernen Retorte erhitzt. Als Vorlage dient ein zuerst von Donny und Maresca[16]) angewandtes flaches Eisenblech mit Abfluß, so daß das flüssige Metall direkt unter Steinöl aufgefangen werden kann (siehe auch Warren[17])). Über weitere Darstellungsweisen des Metalles vgl. Patent der Fabrik Griesheim-Elektron[18]), ferner Deville[19]), Castner[20]), Thomas[21]) und Thompson.[22])

In kleinen Mengen läßt sich das Metall auch erhalten durch Reduktion von Natriumcarbonat mit Magnesium (Winkler[23])).

Als Vorlesungsversuch empfiehlt H. Bamberger[24]) Natriumsuperoxyd durch Kohle zu reduzieren. Erhitzt man die Verbindung in guter Mischung mit fein gepulverter Holzkohle (Koks, Graphit) in bedeckten Tiegeln auf 300 bis 400°, so tritt eine heftige Reaktion ein entsprechend der Gleichung:

$$3 Na_2O_2 + 2 C = 2 Na_2CO_3 + 2 Na.$$

Verwendet man an Stelle der Kohle Calciumcarbid, so verläuft die Reduktion explosionsartig nach der Gleichung:

$$7 Na_2O_2 + 2 CaC_2 = 2 CaO + 4 Na_2CO_3 + 6 Na.$$

Ist Carbid im Überschuß vorhanden, so findet Abscheidung von Kohle statt.

Das Natrium enthält von seiner Darstellung her, vermutlich in Gestalt von Hydrid, oft noch etwas Wasserstoff okkludiert, den man durch längeres Erhitzen im Vakuum entfernen kann.[25]) Auch beim Auflösen in Quecksilber tritt stets Wasserstoffentwicklung ein.[26])

Physikalische Eigenschaften. An frischen Schnittflächen besitzt das Metall silberweißen Glanz. Läßt man Natriumdampf auf Glas niederschlagen, so erscheint es in dünner Schicht im durchfallenden Licht braungelb.[27]) Das blanke Metall läuft an der Luft infolge Bildung einer dünnen Oxydschicht sofort an. Die Oxydation ist mit einer grünlichen Phosphoreszenzerscheinung verbunden.[28]) Ist diese bei gewöhnlicher Temperatur beendet, so kann man sie in erhöhtem Maße durch Erwärmen auf 60—70° wieder hervorrufen. Dieselbe Erscheinung tritt auf, wenn man im Dunkeln die Einwirkung von Wasser auf Natrium beobachtet.[29]) Auch der Strich auf Papier zeigt grüne Phosphoreszenz. Er ist bläulichweiß und hält etwas länger als Kalium, da das Natrium nicht ganz so leicht oxydiert wird wie dieses Metall.[30])

Um dem Natrium die silberglänzende Oberfläche zu bewahren, kann man es im Wasserstoffstrome destillieren und die vorgelegten Röhren sofort zuschmelzen.[31]) Nach Böttger[32]) beläßt man das Metall so lange in einer Schale mit starkem Alkohol, bis die Oberfläche silberglänzend geworden ist,

bringt es dann schnell in eine Schale mit reinem Petroläther und bewahrt es endlich in einer gesättigten Lösung von Naphtalin in Petroläther auf. Vaubel[33]) gibt an, daß sich Natrium auch in Vaselinöl längere Zeit blank hält, ohne Krusten zu bilden. Unter Petroleum behält es seinen Glanz nur, wenn kein Sauerstoff zugegen ist, da sich sonst saure Verbindungen bilden, die das Metall unter Krustenbildung angreifen. Man kann dies vermeiden, indem man das Petroleum vorher mit Kalilauge ausschüttelt oder besser im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom destilliert.[34]) Als Medium zur Aufbewahrung eignet sich auch wasserfreier Äther.

Nach Schädler[14]) kristallisiert das Natrium für gewöhnlich in Würfeln. Long[35]) schmolz das Metall unter besonderen Vorsichtsmaßregeln unter Leuchtgas in einer Glasröhre ein und ließ es schmelzen; nach teilweisem Erstarrenlassen und Abgießen des noch flüssigen in den anderen Teil der Röhre zeigten sich spitze Oktaeder des quadratischen Systems.

Das Natrium ist bei 50° weich[36]), bei gewöhnlicher Temperatur läßt es sich mit den Fingern zusammendrücken, bei 0° ist es sehr dehnbar, bei —20° hart. Der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt liegt nach Regnault[38]) sowie Hagen[52]) und Vicentini und Omodei[37]) bei 97,6°, Holt und Sims[39]) geben für den Schmelzpunkt 92,0°, Kurnakow und Puschin[40]) 97,0° an. Für den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt des Natriums fand Tammann[41]) die Zahlen:

Druck:	1	378	1542	2840 kg/qcm
Schmelzpunkt:	97,80°	101,51°	110,41°	120,31°.

Für den Siedepunkt des Metalls ergaben sich aus Messungen von Carnelley und Carleton-Williams[42]) Werte zwischen 861 und 954°, während Perman[43]) bei der Verdampfung in einer hohlen Eisenkugel 742° beobachtete (Lufthermometer). Dagegen geben Ruff und Johannsen[44]) nach Untersuchungen mittels Pt—PtRh-Elements unter Verwendung größerer Mengen (25—35 g) in einem schmiedeeisernen Gefäß 877,5° an. Krafft und Bergfeld[45]) fanden den Siedepunkt beim Vakuum des Kathodenlichtes zu 140°.

Die Dampfspannung des Elements bei verschiedenen Temperaturen wurde von Gebhardt[46]) studiert:

Temp.:	380°	420°	480°	520°	540°	550°	560°	570°
Dampfdr.:	1,2	2,0	6,1	12,4	18,5	23,0	33,2	80,0 mm.

Der Dampf ist in dünnen Schichten farblos, in dickeren eigentümlich purpurfarben[13]), in glühendem Zustande gelb (Dudley[27])). Wird Natriumdampf mit weißem Lichte beleuchtet, so leuchtet er in grünem Fluoreszenzlicht, bestehend aus einem Band in Rot und einem deutlich kannelierten grünen Band. An eben diesen Stellen zeigt das Absorptionsspektrum des Natriums dunkle Streifen.[46a])

Die Dampfdichte wurde von Dewar und Scott[47]) zuerst in schmiedeeisernen Gefäßen als der Formel Na_2 entsprechend bestimmt. Als sich dann herausstellte, daß hierbei die Apparate selbst in hohem Maße angegriffen waren, wurden die Versuche in Platingefäßen wiederholt.[48]) Hierbei ergaben sich dann die halben Werte wie vorher. Jedoch wies Viktor Meyer[49]) nach, daß auch das Platin durch das Natrium angegriffen wird, so daß auch auf diese Versuche nichts zu geben sei. Ebenso wirkt Natriumdampf auf Porzellan, Glas und Silber stark ein, so daß die Dampfdichtebestimmung des Natriums auch heute noch ein ungelöstes Problem darstellt[50]), da noch kein geeignetes, von

Natrium nicht angreifbares Material für den Dampfdichteapparat zur Verfügung steht.

Ramsay[51]) suchte den Molekularzustand des Natriums durch Bestimmung der Dampfspannungserniedrigung beim Auflösen des Metalls in Quecksilber von 260⁰ zu ermitteln. Aus der Raoultschen Formel

$$M = \frac{M' \cdot P}{100} \cdot \frac{p}{d}$$

(M das gesuchte Molekulargewicht, M' das Molekulargewicht des Lösungsmittels, P/100 = Gewichtsprozente des gelösten Stoffes, p = Dampfdruck der Lösung, d = Dampfspannungserniedrigung) ergibt sich unter der Annahme, daß das Quecksilber einatomig ist, d. h. M' = 200, Na = 12,1. Dies würde etwa der Formel $Na_{1/2}$ = 11,5 entsprechen. Jedoch ist auch dies Verfahren, zumal wegen der Existenz zahlreicher Na-Hg-Verbindungen (s. unter Amalgame) nicht einwandfrei.

Durch Schmelzpunktserniedrigung ergab sich

in Hg	die Molekularformel	Na_1
in Sn	„	Na_{1-2}
in Cd	„	Na_1
in Pb	„	Na_{5-6}

nach Untersuchungen von Tammann und von Heycock und Neville.[51a])

Die spezifische Wärme des Natriums wurde von Regnault[54]) mit Hilfe von Petroleum in einem Calorimeter bestimmt, dessen Wasserwert mittels Blei gemessen wurde. Das Natrium wurde in Form eines Zylinders gewogen, der nach der Entfernung des anhaftenden Steinöls in Zinnfolie von bekanntem Gewicht gewickelt wurde. Es ergab sich für Temperaturen zwischen —34⁰ und +7⁰ der Wert 0,2943. Als Atomwärme folgt daraus die Zahl 6,65. Schüz[55]) fand zwischen —79,5⁰ und +17⁰: 0,2830. Bernini[57]) fand folgende spezifische Wärmen:

Temp.:	0—20⁰	20—56,5⁰	56,5—78⁰	78—97,63⁰	97,63—100⁰	100—157⁰
Spez. W.:	0,2970	0,3071	0,3191	0,329	0,333	0,333

Über spezifische Wärmen bei tiefen Temperaturen siehe Nordmeyer und Bernoulli.[57a])

Die latente Schmelzwärme ist nach Joannis[56]) 31,7 cal pro 1 g, oder 730 cal pro 1 Grammatom, während Bernini[57]) aus seinen Versuchen 17,75 cal für 1 g berechnet.

Aus den ersteren Werten berechnet sich (Abegg und Sackur[51a]) die Schmelzpunktserniedrigung von 100 g Na durch 1 Mol gelösten Metalls zu 86,3⁰. Heycock und Neville[51a]) fanden experimentell die Depressionen Δ pro Grammatom folgender Metalle:

	Cd	Au	Zn	K	Li	Hg	Th
zu Δ =	85⁰	105⁰	81⁰	83⁰	29⁰	104⁰	95⁰.

Für Wärme und Elektrizität ist das Metall ein guter Leiter. Das elektrische Leitvermögen steht nur dem des Silbers, Kupfers und Goldes nach. Setzt man die Wärmeleitfähigkeit des Silbers bei 0⁰ gleich 100, so erhält man für das Natrium den Wert 36,5. Die elektrische Leitfähigkeit (gleich reziprokem Wert des Widerstandes von 1 cm-Würfel) beträgt nach Matthiessen[58]) für das feste Metall bei 21,7⁰ $22{,}4 \times 10^4$ rez. Ohm, für das flüssige bei 120,2⁰: $8{,}83 \times 10^4$ rez. Ohm. Bernini[59]) fand bei 0⁰ $21{,}10 \times 10^4$, bei 120⁰: $11{,}42 \times 10^4$. Der elektrische Widerstand von 1 cm-Würfel beträgt

also bei Zimmertemperatur $48 \times 10^{-7}\ \Omega$. Die Abhängigkeit dieser Konstante von der Temperatur hat ebenfalls Bernini[60]) gemessen. Es herrscht annähernde Proportionalität zwischen Abnahme des Leitvermögens und der Temperatur. Der Schmelzpunkt ist durch einen Knick in der Kurve charakterisiert, der Widerstand ändert sich an dieser Stelle sprungweise im Verhältnis 1:1,337. Der Temperaturkoeffizient beträgt für das Temp.-Intervall von 0—97,3°:0,004386, für 98,5—120°:0,003328, ist also im festen Zustande größer.

Das spezifische Gewicht des Elements beträgt im Mittel 0,978.[60a]) Gay-Lussac und Thénard[61]) fanden $D_{15}^{15} = 0{,}972$. Schroeder[62]) gibt die Zahl 0,985 bezogen auf Wasser von 3,9° an. Nach Baumhauer[63]) beträgt die Dichte $D_{13,5}^{13,5}$ 0,9735, D_{10}^{10} 0,9743. Vicentini und Omodei[37]) fanden beim Schmelzpunkt für die feste Phase: 0,9519, für die flüssige 0,9287. Ramsay[65]) bestimmte die Dichte des flüssigen Natriums beim Siedepunkt zu 0,7414. Dewar[66]) erhielt D_0^0 0,9724 und bei der Temperatur der flüssigen Luft : 1,0066. Richards und Brink[66a]) fanden für die Dichte bei 20° den Wert 0,9712 Hieraus berechnet sich das Atomvolumen zu 23,70.

Die Kompressibilität bestimmte Richards[66b]) für 1 Megabar Druck zu 15,4 Millionstel des Volumens nach Messungen zwischen 100 und 500 Megabars (Bar = Dyne/cm^2, Megabar = 10^6 Dynen/cm^2 = 0,987 Atmosphäre = 75 cm Hg).

Der Ausdehnungskoeffizient des Elements wurde von Hagen[52]) für die Temperaturen von 0° bis 95° zu 0,000073, also größer als für alle anderen Metalle, gefunden. Die Ausdehnung ist in diesem Intervall der Temperaturzunahme angenähert proportional. Zwischen 95° und 97° steigt die Kurve sehr stark an. Bei dem Schmelzpunkte tritt eine Volumenvermehrung um etwa 2,5 Proz. ein. Für das geschmolzene Metall ist die Ausdehnung der Temperatur genau proportional und zwar gleich 0,0002781, sie ist also für die flüssige Phase größer als für den festen Zustand. Der gleiche Wert gilt dann bis zu der Temperatur 169°. Dewar[53]) fand den linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen —190° und +17°:0,0000622.

Die Oberflächenspannung von geschmolzenem Natrium gegen Kohlendioxyd bei einer den Schmelzpunkt nur wenig übersteigenden Temperatur fand Quincke[67]) zu 25,75 mg/mm, Hagen[52]) zu 27,23 mg/mm.

Chemische Eigenschaften. Das Natrium gehört zu den reaktionsfähigsten Elementen, sobald nur Feuchtigkeit zugegen ist. Dagegen wird es von ganz trockenen Stoffen nicht angegriffen, nicht einmal vom Sauerstoff. In absolut trockenem Sauerstoff kann das Metall sogar destilliert werden, ohne daß eine Veränderung eintritt. Auch Halogene sind in trockenem Zustande nicht wirksam. Bei Ausschluß von Wasser greifen weder Chlor noch Brom an. Letzteres kann sogar mit Natrium unter diesen Umständen bis auf 150° erhitzt werden, ohne daß eine Vereinigung vor sich geht. Auch gasförmiger trockener Chlorwasserstoff läßt in eine Glasröhre eingeschmolzen das Natrium lange Zeit blank. Erst nach einigen Wochen nimmt es eine dunkelgraue, nach monatelangem Stehen eine violettgraue Färbung an. Bei einem anderen Versuche beobachtete Cohen[69]), daß das Metall bald seinen Glanz verlor und, allerdings nur oberflächlich, eine tiefschwarze Farbe wie Kohle annahm, was vielleicht auf die Bildung von Natriumsubchlorid zurückzuführen sein dürfte. Bei Gegenwart auch nur geringer Spuren von Feuchtigkeit dagegen treten alle diese Reaktionen momentan und meist sehr heftig ein.

Die Reaktion mit Wasser selbst erfolgt nach der Gleichung:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2.$$

Das Natrium schwimmt zunächst in kreisenden Bewegungen auf der Oberfläche des Wassers, bis alles verbraucht ist. Die Erhitzung der Masse ist nicht groß genug, um von selbst eine Entzündung des entwickelten Wasserstoffgases zu bewirken. Diese tritt erst ein, wenn man entweder Wasser von einer Temperatur über 60° anwendet oder die freie Bewegung des Metalls auf der Flüssigkeit hemmt, indem man etwa Filtrierpapier unter das Natrium bringt oder das Wasser durch Hinzugeben von z. B. Gummiarabikum zähflüssiger macht.

Natrium-Ion. Alle chemischen Eigenschaften des Elements finden ihre einfache Erklärung in der außerordentlich stark ausgeprägten Ionisierungstendenz des Natriums. In der Tat bedeutet das Ion dem Metall gegenüber den bei weitem stabileren Zustand, so daß der Übergang aus der metallischen in die ionisierte Form weit leichter vor sich geht als der umgekehrte Vorgang. Dem entspricht die große Ionisierungswärme, welche Ostwald[70]) unter gewissen Annahmen für ein Grammäquivalent des Elements zu +57400 cal berechnet.

Vernachlässigt man in erster Annäherung den Unterschied zwischen Gesamtenergie und freier Energie bei der Ionisierung, so würde aus dieser Zahl sich die Ionisierungstendenz, in elektrischem Maße ausgedrückt, zu 2,49 Volt in Ostwaldscher „absoluter" Zählung, d. i. zu 2,77 Volt gegen $H_2/H^{\cdot} = 0$ berechnen. Mit ähnlichen Vernachlässigungen berechnet Wilsmore[82]) aus den Bildungswärmen von NaCl und NaBr die Ionisierungstendenz oder Elektroaffinität des Natriums zu 2,82 Volt gegen den Wasserstoff-Nullpunkt. Man kann also das elektrolytische Potential von Na, ε_h zu —2,8 Volt schätzen; das will sagen: in einer an Na-Ion normalen Lösung würde Na-Metall ein um 2,8 Volt niedrigeres Potential annehmen, als eine von Wasserstoff unter Atmosphärendruck umspülte Pt-Elektrode in einer an H-Ion normalen Lösung; oder: eine Kette $Na | 1n — Na^{\cdot} | 1n — H^{\cdot}, H_2 | Pt$ würde die EMK. 2,8 Volt mit Na als negativem Pol zeigen; oder: man brauchte eine Spannung von 2,8 Volt, um in einer elektrolytischen Zelle anodisch Wasserstoff von Atmosphärendruck zu einer Normallösung von H-Ion zu oxydieren, kathodisch aus einer Normallösung von Na-Ion metallisches Natrium abzuscheiden. Alle diese Vorgänge sind aber nicht realisierbar, weil eben wegen der großen Ionisierungstendenz von Na reversible Na-Elektroden in wässerigen Lösungen nicht bestehen können. Haber und Sack[82a]) sind immerhin dem oben geschätzten Werte experimentell nahe gekommen, als sie bei der Temperatur eines Kältebades von festem Kohlendioxyd und Äther das Potential von Natrium in einer methylalkoholischen Lösung von Lithiumchlorid gegen eine mit Mercurioxyd bedeckte Quecksilberelektrode maßen. Aus der EMK. dieser Kette von 2,7 Volt berechnet sich der Potentialsprung an der Na-Elektrode, die ja schon wegen der undefinierten Konzentration der Na-Ionen nicht als reversibel gelten kann, zu —2,5 Volt gegen die Wasserstoffelektrode.

Natrium ist also ein sehr unedles, stark elektroaffines Metall.

Dementsprechend ist auch die Neigung des Elements zur Komplexbildung äußerst gering. Es findet sich fast nie im Neutralteil einer Verbindung. Ausnahmen bilden höchstens die Doppelsalze mit den anderen noch stärker elektropositiven Alkalimetallen, wie z. B. das Seignettesalz oder das Natrium-

kaliumcarbonat. Im Zusammenhang mit seinem Ionisierungsbestreben steht auch die große Löslichkeit aller seiner Verbindungen.

Sämtliche Verbindungen des Natriums sind denn auch in wäßriger Lösung zu einem sehr hohen Betrage in die Ionen dissoziiert. Das Hydroxyd wie auch alle Salze des Elements gehören zu den „starken Elektrolyten", welche durch besonders hohe Leitfähigkeit für den elektrischen Strom sowie anomale Gefrierpunktserniedrigung ausgezeichnet sind. Diese starken Elektrolyte beanspruchen ein besonderes theoretisches Interesse deswegen, weil sie in ihren Dissoziationsverhältnissen bei zunehmender Verdünnung nicht die nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwartenden Werte ergeben, d. h. nicht dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze[71]) gehorchen. Hierbei handelt es sich um folgende Tatsachen[72]):

Für den Fall, daß ein binärer Elektrolyt in seine beiden Einzelionen zerfällt, muß nach dem Massenwirkungsgesetz im Gleichgewichtszustande die Konzentration des undissoziierten Anteils dem Produkte der Konzentrationen der beiden Ionen proportional sein. Da sich nun bei der elektrolytischen Spaltung die beiden Ionen stets in gleicher Menge bilden, die Konzentration der beiden Ionen in der Lösung also dieselbe ist, so haben wir im Falle des Gleichgewichts die Bedingung: $k \cdot C = c^2$, wenn wir mit C die Konzentration der undissoziierten Molekeln, mit c die der Ionen, mit k endlich die Dissoziationskonstante bezeichnen. Sei der in Ionen zerfallende Anteil $= \alpha$, der undissoziierte Anteil also $= 1 - \alpha$, das Volumen der Lösung v, so wird $c = \alpha/v$, $C = (1 - \alpha)/v$. Wir erhalten also durch Einsetzen in die oben stehende Formel für die Dissoziationskonstante k den Wert $k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$. Nun wird der Dissoziationsgrad eines gelösten Elektrolyten mittels der Leitfähigkeit bestimmt mit Hilfe des Ausdrucks: $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$, worin λ das Äquivalent-Leitvermögen der Lösung bei der Verdünnung v, λ_∞ dieselbe Größe bei der Verdünnung unendlich darstellt. Durch Einsetzen erhalten wir daher die Gleichgewichtsbedingung: $k = \frac{\lambda^2}{(\lambda_\infty - \lambda) \cdot \lambda_\infty \cdot v}$. Dies ist das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, das die Abhängigkeit der elektrolytischen Spaltung von der Verdünnung der Lösung beherrscht. Hat man die Dissoziationskonstante für eine bestimmte Verdünnung v aus der obigen Formel berechnet, so kann man den Dissoziationsgrad für jede beliebige andere Verdünnung berechnen. Die Übereinstimmung der so erhaltenen mit den experimentell gefundenen Zahlen bestätigt ausgezeichnet die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, und in der Tat ist kein anderer Fall chemischer Gleichgewichte in so vielen Fällen geprüft worden wie eben das Verdünnungsgesetz.

Die Experimentaluntersuchungen Ostwalds erstrecken sich vornehmlich über die organischen Säuren, während Bredig die Gültigkeit des Gesetzes auch für organische Basen in vielen Beispielen nachwies. In allen diesen Fällen, bei welchen es sich also um schwache Elektrolyte handelte, folgten die untersuchten Stoffe in ausgezeichneter Weise der Regel. Eine merkwürdige Ausnahme in ihrem Verhalten bilden dagegen die starken Elektrolyte, zu denen also in erster Linie die Salze der Alkalien sowie die starken anorganischen Säuren und Basen gehören, die auch in konzentrierteren Lösungen zu einem großen Betrage in ihre Ionen zerfallen sind. Bei ihnen wächst nämlich die Äquivalentleitfähigkeit bei zunehmender Verdünnung regelmäßig langsamer,

als dem Verdünnungsgesetz entspricht. Die Dissoziationskonstante weist daher einen ausgesprochenen Gang auf, und zwar nimmt sie mit steigender Verdünnung stets kleinere Werte an.

Die so gefundenen, bei starken Elektrolyten auftretenden Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz sind an sich nur relativ klein, indem sie wenige Prozente der das Leitvermögen ausdrückenden Zahlen nicht übersteigen. Jedoch sind sie andererseits so regelmäßig, daß man sie jedenfalls nicht auf Versuchsfehler zurückführen kann. Gerade diese Regelmäßigkeit des Ganges der Konstanten hat es ermöglicht, für das Verhalten der starken Elektrolyte empirische Regeln aufzustellen, die mit den experimentellen Daten besser übereinstimmen als das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz.

So schlug Rudolphi[73]) vor, in der Formel $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k$ die Größe v durch ihre Quadratwurzel zu ersetzen. Noch bessere Übereinstimmung ergibt die von van't Hoff[74]) vorgeschlagene Fassung $k = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 v}$. Setzt man in dieser Gleichung wieder die Werte von $\alpha = v \cdot c$, von $1 - \alpha = v \cdot C$ ein, so erhält man die Formel $k = c^3 C^2$, d. h. die dritte Potenz der Ionenkonzentration ist dem Quadrate der Konzentration der undissoziierten Molekeln proportional. Nach Kohlrausch[75]) läßt sich mit Hilfe dieser Gleichung van't Hoffs noch eine Beziehung zwischen dem Verhältnis der Konzentrationen und dem mittleren Abstande der ungespaltenen Molekeln herauslesen. Wir können nämlich den Ausdruck in folgender Weise umformen: $c/C = k/C^{1/3}$. Nun ist $C^{1/3}$ die lineare Dichtigkeit der Molekeln, $C^{-1/3}$ gleich dem mittleren Abstande der undissoziierten Molekeln $= r$. Wir haben also die Beziehung $c/C = k \cdot r$, d. h. das Verhältnis der Ionenkonzentration zu der Konzentration der undissoziierten Molekeln ist der mittleren Entfernung der letzteren voneinander direkt proportional.

Roloff[76]) hat den Satz von van't Hoff theoretisch zu begründen gesucht. Er ging von der Voraussetzung aus, daß ein Lösungsmittel um so stärker dissoziiert, je stärker es selbst in Ionen zerfallen ist. In der Tat kann man auf Grund dieser Annahme die van't Hoffsche Fassung des Verdünnungsgesetzes erhalten, jedoch entspricht, wie Abegg[77]) mit Recht hervorhob, die Voraussetzung selbst nicht den Tatsachen, denn eine Erhöhung der Dissoziation des Wassers auf Zusatz von stark dissoziiertem Salz hat man bisher noch nicht beobachten können, sondern nur das Gegenteil.

Durch sehr genaue Messungen an Konzentrationsketten, sowie durch Gefrierpunktsbestimmungen konnte Jahn[78]) nachweisen, daß für stark verdünnte Lösungen auch der starken Elektrolyte das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gilt, wenn man die Ionenkonzentration unter der Annahme berechnet, daß die Beweglichkeit der Ionen von der Konzentration abhängt, also nicht eine Konstante ist. Diese Hypothese erscheint um so weniger bedenklich, als bei den außerordentlich großen elektrostatischen Ladungen der Ionen eine gegenseitige Einwirkung derselben sehr plausibel ist. Die auf Grund dieser Überlegungen thermodynamisch abgeleitete Formel $\frac{C^2}{c - C} \lambda^{-C} = k$, worin C die Ionenkonzentration, c die Gesamtkonzentration, k und λ Konstanten bedeuten, welche also der Wechselwirkung der freien Ionen Rechnung trägt, ergibt in der Tat gute Konstanz der hiernach umgerechneten Werte. Die Untersuchungen

von Jahn[78]) erstrecken sich auf das Konzentrationsintervall $^{1}/_{30}$ bis $^{1}/_{600}$ normal.

Für konzentriertere Lösungen bleiben jedoch die Abweichungen von dem Massenwirkungsgesetz nach wie vor bestehen. Die Leitfähigkeit kann in diesem Falle nicht als einwandfreies Maß für den Dissoziationsgrad gelten.

In neuester Zeit hat W. Biltz[79]) versucht, eine Erklärung für das anomale Verhalten der starken Elektrolyte durch die Hypothese rein chemischer, in der Lösung sich abspielender Prozesse zu geben. Als solche stellen sich in erster Linie die Hydratation bei der Auflösung, die Autokomplexbildung und die Hydrolyse dar. Im Laufe einer systematischen Untersuchung der anomalen Gefrierpunktserniedrigungen der starken Elektrolyte fand nun Biltz, daß die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz um so größer waren, je mehr das Ion des betreffenden Elements Tendenz zur Komplexbildung zeigte. Nach der Theorie von Abegg und Bodländer[80]) ist dies der Fall, je geringer die Elektroaffinität des Grundstoffes, je kleiner seine Haftintensität für elektrische Ladungen ist. Größere Neigung zur Komplexbildung erklärt leicht das größere Bestreben, Hydrate zu bilden, und je größer die Anzahl der von dem betreffenden Ion gebundenen Wassermolekeln ist, um so größer muß auch die Abweichung vom normalen Verhalten der schwachen Elektrolyte sein. In der Tat ergab die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung desjenigen Salzes, welches aus den beiden Ionen besteht, die die geringste Neigung zur Komplexbildung aufweisen, des Cäsiumnitrats, durchaus Übereinstimmung der nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze berechneten Zahlen mit den Versuchsdaten.

Andererseits ist ferner zu erwarten, daß bei Annahme von Hydraten in der Lösung die Bildung solcher Verbindungen mit steigender Temperatur zurückgehen müßte, da ja Hydrate bei höheren Temperaturen allgemein unter Wasserabspaltung in wasserärmere Derivate überzugehen pflegen. Auch diese Folgerung fand durch das Experiment ihre Bestätigung. Wie nämlich Biltz selbst fand und wie auch von anderen Seiten beobachtet wurde, sind die Abweichungen der starken Elektrolyte vom normalen Verhalten bei Anwendung der Siedemethode, die ja bei höheren Temperaturen zu arbeiten gestattet, beträchtlich weniger scharf hervortretend als bei den Gefrierpunktsbestimmungen. Erwähnt seien namentlich die Messungen Kahlenbergs[81]) an den Nitraten des Kaliums und Silbers. Weitere eingehende Untersuchungen der Siedepunktserhöhungen namentlich solcher Salze, welche auch nur geringe Tendenz zur Autokomplexbildung aufweisen, wie Nitrate, Chlorate, Perchlorate und Permanganate, wären vielleicht geeignet, hier weitere Klarheit zu schaffen. Vorläufig muß jedoch daran festgehalten werden, daß eine sichere Erklärung für das abweichende Verhalten der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz noch nicht als erbracht gelten kann. Nur so viel steht fest, daß die aus der elektrischen Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte berechneten Dissoziationskonstanten nicht als Maß für den Dissoziationsgrad der gelösten Substanzen betrachtet werden können.

Natrium bildet nur einwertige Ionen.

Das Natriumion ist farblos. Nur die Verbindungen mit gefärbten Anionen sind sowohl in der Lösung wie im festen Zustande gefärbt. Die Atomrefraktion beträgt 4,65.[83])

Aus der Leitfähigkeit sehr verdünnter Natriumsalzlösungen läßt sich die elektrolytische Beweglichkeit des Natrium-Ions berechnen. Sie beträgt

bei 18° nach Drucker[84]), der allerdings schon bei $v = 10\,000$ lit/mol völlige Dissoziation annimmt, 42,7, während Kohlrausch[85]) für unendliche Verdünnung $l_{18°}$ zu 43,5 extrapoliert. Da für K und Li die entsprechenden Werte zu 64,6 und 33,4 angenommen werden, so ist 1/l, d. i. der Reibungswiderstand des Na-Ions nahezu das arithmetische Mittel zwischen den Größen für K- und Li-Ion. Den Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit des Na-Ions $\alpha_{18} = (1/l\ dl/dt)_{18}$ gibt Kohlrausch zu 0,0244 an.

Der analytische Nachweis des Natriums ist dadurch erschwert, daß sämtliche Verbindungen in wäßriger Lösung das Element als Ion enthalten, welches farblos ist und keine schwer löslichen Salze bildet. Die qualitative Erkennung ist sehr erleichtert durch die charakteristische gelbe Färbung, welche alle Verbindungen des Natriums der farblosen Flamme des Bunsenbrenners verleihen. Da Kochsalz in minimalen Mengen stets in der Luft vorhanden ist, infolgedessen die überaus scharfe Reaktion auch dann leicht eintritt, wenn in der zu untersuchenden Substanz überhaupt kein Natrium vorhanden ist, so ist es notwendig, auf die Dauer der Flammenfärbung zu achten. Das gleiche gilt für die spektralanalytische Untersuchung. Der Nachweis ist so empfindlich, daß es gelingt, noch $3 \cdot 10^{-10}$ g mit Hilfe der Flammenfärbung zu erkennen.

Schwer löslich sind folgende Salze des Natriums: das Pyroantimonat $Na_2H_2Sb_2O_7$, welches aus der neutralen oder alkalischen Lösung durch das Kaliumsalz gefällt wird; 1 Teil des Salzes löst sich erst in 350 Teilen siedenden Wassers. Ferner das Natrium-Zinnchlorid, das ebenso wie das Platinsulfitdoppelsalz $Na_6Pt(SO_3)_4 + 7H_2O$ beträchtlich schwerer löslich ist als die entsprechenden Kaliumsalze. Das Kieselfluornatrium endlich ist in einem Gemenge gleicher Volumina Wasser und Alkohol nahezu unlöslich.

Da aber die Trennung des Natriums vom Kalium mittels eines dieser Salze sehr wenig zuverlässig ist, so verfährt man besser in der Weise, daß man beide Alkalien, welche nach der Fällung der Schwermetalle in Lösung bleiben, in einer geeigneten Form, am besten als Sulfate, zusammen wägt und nun entweder das Kalium als Platinchloriddoppelsalz bestimmt und den gefundenen Wert von der Summe beider Elemente abzieht, oder durch Bestimmung des gemeinsamen Anions indirekt die Menge der beiden einzelnen Metalle ermittelt.

Das metallische Natrium findet in der Technik vornehmlich Verwendung zur Herstellung von Natriumamid (s. daselbst) für Indigofabrikation, von Cyannatrium, Natriumsuperoxyd und zu organischen Synthesen. Für Laboratoriumzwecke wird es besonders zur Bereitung reiner Natronlauge sowie in Berührung mit Alkoholen als starkes Reduktionsmittel benutzt.

Natriumverbindungen.

Von **Wasserstoff-Verbindungen** des Natriums sind zwei beschrieben. Troost und Hautefeuille[87]) geben die Existenz einer Verbindung Na_2H an. Oberhalb 300° vermag Natrium 237 Volume Wasserstoff aufzunehmen. Die Substanz ist jedoch sehr unbeständig und dissoziiert leicht. Oberhalb 421° nimmt das Metall nur noch das drei- bis vierfache Volumen an Wasserstoff auf, und zwar nur, wenn der Druck des Gases den Atmosphärendruck übersteigt. Die Dissoziationsspannung ist von Troost und Hautefeuille von 10° zu 10° gemessen worden und ergab zwischen 330° und 430° folgende Werte:

330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430°
28 40 57 75 100 150 284 447 598 752 910 mm.

Das Hydrid wird als eine bei gewöhnlicher Temperatur weiche Masse beschrieben, die leichter schmilzt als Natrium und kurz vor dem Schmelzen spröde, kristallinisch und leicht pulverisierbar ist. Es besitzt eine silberweiße Farbe. Das spez. Gew. wurde in Naphtaöl zu 0,959 bestimmt. Moutard[88]) hat die Bildungswärme der Substanz bei 330° zu 13 Cal berechnet. Mit steigender Temperatur nimmt auch der Wärmewert zunächst zu, erreicht zwischen 390° und 400° ein Maximum und fällt dann wieder. Immerhin erscheint es zweifelhaft, ob hier wirklich eine chemische Verbindung oder entsprechend dem Palladiumwasserstoffe nur eine feste Lösung von Wasserstoff in dem Metalle vorliegt.

Viel sicherer ist die Existenz eines von Moissan[89]) dargestellten Hydrids NaH. Diese Verbindung wurde beim Erwärmen von Natrium in Wasserstoff in einem innerhalb eines zugeschmolzenen Glases befindlichen eisernen Gefäße gewonnen. Es sublimierten weiße Kristalle, die sich in dem kälteren Teile der Röhre kondensierten. Das Hydrid ist schwer erhältlich, da Bildungs- und Zersetzungstemperatur sehr nahe beieinander liegen. Die besten Ausbeuten erzielt man bei 360°. Von überschüssigem Natrium kann das Hydrid durch flüssiges Ammoniak getrennt werden. Dieses nimmt nämlich das unveränderte oder zurückgebildete Metall auf, während die Kristalle des Hydrids zurückbleiben. Sie sind luftbeständig, jedoch schon durch die geringsten Spuren Wasser leicht zu verändern. Ihr spez. Gew. wurde in einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl nach der Schwebemethode zu 0,92 ermittelt. Sie sind unlöslich in organischen Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Benzol, löslich dagegen in den Alkalimetallen und ihren Amalgamen.

Das Hydrid NaH wirkt stark reduzierend, ist daher sehr reaktionsfähig. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es, in Sauerstoff bei 230°. Dagegen werden die Kristalle bei —35° von flüssigem Chlor nicht angegriffen und sind auch in flüssigem Sauerstoff beständig. Mit oxydierenden Stoffen wie $KClO_3$ findet explosionsartige Reaktion statt. Schwaches Erwärmen mit Kohlendioxyd führt zur Abscheidung von elementarer Kohle. Mit Wasser und mit Salzsäure setzt sich die Verbindung unter Bildung des Hydroxyds bez. Chlorids und unter Wasserstoffentwicklung um.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß das Hydrid im Vakuum erhitzt und der abgespaltene Wasserstoff gemessen wurde.

Die Bildungswärme der Verbindung ist von de Forcrand[90]) als Differenz der Lösungswärmen von NaH und von Na in Wasser zu + 16,60 Cal ermittelt worden.

Natriumfluorid, NaF. Mol.-Gew. 42,0. Die Verbindung entsteht bei der Neutralisation von Flußsäure mit Natronlauge oder Natriumcarbonat. Das schwer lösliche Salz fällt aus, besonders leicht beim Einleiten von gasförmigem Fluorwasserstoff.

Schuch[91]) empfiehlt die Gewinnung des Salzes aus dem Kryolith, AlF_6Na_3. Das Mineral wird mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge behandelt, wobei die Tonerde in Lösung geht, während das schwer lösliche Fluornatrium zurückbleibt. Der Rückstand wird in siedendem Wasser gelöst. Man muß in Platin- oder blanken Eisengefäßen arbeiten, da andere Apparate zu sehr angegriffen werden.

Das Fluornatrium kristallisiert in farblosen Würfeln oder in Oktaedern, wenn in der Lösung gleichzeitig Soda vorhanden ist. Das spez. Gew. der Kristalle beträgt 2,766.[92]) Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 980°.[93]) Die Schmelzen des Systems NaF—NaCl hat Plato[91a]) untersucht. Die Löslichkeit des Natriumfluorids in Wasser ist gering und beträgt bei Zimmertemperatur etwa 4 Teile in 100 Wasser (Frémy[94]) bei 15° 4, Mylius und Funk[95]) bei 18° 4,4, Ditte[96]) bei 21° 4,17). NaF ist also das schwer löslichste von den 4 Natriumhaloiden, da die Löslichkeiten von NaF, NaCl, NaBr und NaJ in 1000 g H_2O bei Zimmertemperatur rund 1, 6, 9 und 12 Mol betragen. Anderseits steht in der Reihe LiF, NaF, KF, mit den Löslichkeiten von rund 0,1, 1, 1,6 Mol in 1000 g Wasser, Natriumfluorid in der Mitte. Gröbere Partikelchen des Salzes gehen sehr schwer in Lösung. Die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur ähnlich wie beim Chlornatrium nur unwesentlich zu. Der kryohydratische Punkt liegt nach Guthrie[97]) bei —5,6°. Das spez. Gew. der wäßrigen Lösung[98]) beträgt bei 15° und bezogen auf Wasser von 15°:

bei einem Gehalt von 1,11 Proz. des Salzes 1,0110,
„ „ „ „ 2,22 „ „ „ 1,0221,
„ „ „ „ 3,32 „ „ „ 1,0333.

Die Neutralisationswärme von Natronlauge durch wäßrige Flußsäure beträgt nach Thomsen[99]) + 16,27 Cal, die Lösungswärme in 400 Mol Wasser nach Guntz[100]) bei 12° —0,6 Cal, die Bildungswärme aus den Elementen nach Thomsen 102,6, nach Guntz 109,3 Cal. Die spez. Wärme wurde von Band[101]) zwischen 15 und 53° zu 0,2675 bestimmt.

Die Tensionsverminderung des Wassers bei 100° durch gelöstes NaF wurde von Tammann[102]) gemessen und ergab für:

2,48 g NaF/100 g H_2O . 13,9 mm Hg
4,46 g NaF/100 g H_2O . 24,4 „
4,56 g NaF/100 g H_2O . 25,1 „

Das Äquivalentleitvermögen der wäßrigen Lösungen bei 18° haben Kohlrausch und Steinwehr[103]) für die folgenden Konzentrationen n (Mol/lit) gemessen:

n	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01
Λ	89,35	89,06	88,49	87,86	86,99	85,27	83,48
α	99,1	98,8	98,2	97,5	96,5	94,6	92,6

n	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
Λ	81,1	77,03	73,14	68,0	60,0	51,9
α	90,0	85,4	81,1	75,4	66,6	57,6

Die zugehörigen Dissoziationsgrade α sind mit Hilfe des Wertes der Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung $\Lambda_\infty = 90{,}15$ berechnet. Walden[104]) maß das Leitvermögen bei 25° bei den folgenden Verdünnungen:

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	93,0	96,1	98,8	101,1	102,8	104,0

Aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit für $^1/_{10}$-normale Lösung bei einer mittleren Temperatur von 29° (die Messungen wurden bei 18° und 40° ausgeführt): $a_{29} = 0{,}0253$ berechnete Arrhenius[105]) die Dissoziationswärme zu + 0,084 Cal.

Mit Fluorwasserstoff bildet das Fluornatrium ein **saures Salz,** NaF · HF, das aus der flußsauren Lösung in rhomboedrischen Kristallen erhalten wird. Die Verbindung kristallisiert anhydrisch und zersetzt sich beim Erwärmen

unter Abscheidung von Fluorwasserstoff. Das Salz nimmt hierbei unter Erhaltung der ursprünglichen Kristallform milchweiße Färbung an.

In siedendem Wasser ist es beträchtlich löslicher als in kaltem. Die Lösungswärme beträgt nach Guntz[100]) in 400 Mol Wasser —6,2 Cal, die Bildungswärme aus $NaF_{fest} + HF_{gasf.}$: + 17,1 Cal.

„Natriumsubchlorid“ entsteht bei der Elektrolyse von Chlornatrium als blaue Masse, ebenso beim Zusammenschmelzen von Chlornatrium mit metallischem Natrium. Vielleicht bildet es sich auch aus trockenem Chlorwasserstoff und metallischem Natrium im zugeschmolzenen Rohre. Es erscheint aber zweifelhaft, ob es sich in allen diesen Fällen tatsächlich um die Bildung einer wohldefinierten Verbindung, oder vielmehr um das Auftreten von festen Lösungen handelt (s. S. 224).

Natriumchlorid, NaCl. Mol.-Gew. 58,46. Das Chlornatrium findet sich in der Natur in ungeheuren Mengen. Im Meerwasser ist es durchschnittlich zu 2,7 Proz. enthalten, in Salzseen in bedeutend höheren Konzentrationen, so im Eltonsee in Rußland, im Toten Meere usw., im Salzsee von Utah (Nordamerika) sogar bis zu 30 Proz.

Im festen Zustande kommt es als Steinsalz in den durch vollständige Verdunstung des Meerwassers entstandenen ausgedehnten Salzlagern vor. Gleichzeitig mit dem Steinsalz treten besonders Gips, Anhydrit, Tonerde und Sandstein auf. In den großen Salzlagern, z. B. in Staßfurt, ist es überdeckt von einer Schicht leichter löslicher Salze, der sogenannten Abraumsalze, welche sich erst nach der Kristallisation des Chlornatriums aus der Mutterlauge abgeschieden haben. In ganz Nord- und Mitteldeutschland ist die unterirdische Verbreitung der Steinsalzlager in der Zechsteinformation an außerordentlich zahlreichen Stellen durch Bohrungen nachgewiesen worden. Besonders mächtige Steinsalzlager sind auch in Wieliczka in Galizien, Berchtesgaden in Bayern und Vic in Frankreich.

Die Gewinnung des Salzes aus den Salzlagern geschieht entweder bergmännisch oder mit Hilfe von Bohrlöchern durch Auslaugen.

Das hüttenmännisch gewonnene Steinsalz ist farblos, oft aber auch gelblich, rötlich, grau oder in das Grünliche spielend. Die Färbung ist bedingt durch beigemengte Substanzen wie Eisenoxyd, nicht selten aber auch durch Infusorien. Es ist nicht ganz rein, sondern enthält noch kleinere Mengen von Magnesiumsulfat (Bittersalz), Calciumsulfat (Gips), event. Chlormagnesium und unlösliche Bestandteile wie Kieselsäure oder Ton. So ergab eine von Rammelsberg untersuchte Probe des durchsichtigen Staßfurter Minerals folgende Zahlen:

NaCl	97,55 Proz.
$MgSO_4$	0,23 „
$CaSO_4$	1,00 „

Weißes Berchtesgadener Salz enthielt 99,85 Proz. NaCl, 0,15 Proz. $MgCl_2$ und spurenweise Kalium und Calcium. Auch in demselben Lager besitzt das Steinsalz nicht durch die ganze Schicht die gleiche Zusammensetzung.

In Wieliczka findet sich eine merkwürdige Form des Salzes, das sogenannte Knistersalz, welches bei der Auflösung in Wasser einen gewissen knisternden Ton hervorbringt. Es beruht dies auf dem Einschluß geringer Mengen gasförmiger Kohlenwasserstoffe, welche bei der Auflösung die Kristalle sprengen, sobald die umgebende Schicht dünn genug geworden ist.

Das Steinsalz kommt als solches in Blöcken oder gepulvert in den Handel. Für die Verwertung als Speisesalz muß es event. durch Umkristallisieren zuvor gereinigt werden. Die hygroskopischen Eigenschaften des gewöhnlichen Kochsalzes sind einem geringen Gehalte an Chlormagnesium zuzuschreiben.

Beim Auslaugen der Salzlager mittels Bohrlöchern in den sog. Sinkwerken, wird durch das Bohrloch eine kupferne Röhre eingeführt, welche außen mit einem Wasserbassin umgeben ist. Das Wasser löst das Salz auf, und die Lösung wird durch den Druck der äußeren Wassersäule in die Höhe gehoben. Da das spez. Gew. der Lösung größer ist als das des reinen Wassers, steht sie innerhalb des Kupferrohres niedriger als in dem äußeren Bassin und muß durch Pumpvorrichtungen zutage gefördert werden.

Abgesehen von diesen Sinkwerksolen entstehen durch Zufluß unterirdischen Wassers zu tiefliegenden Salzlagern natürliche Solen, die an manchen Orten von selbst oder nach Erbohrung als Solquellen zutage treten, anderwärts aber durch Pumpen gehoben werden müssen, und außer zur Gewinnung von Kochsalz und Nebenprodukten vielfach zu Heilzwecken dienen. Trotzdem es sich bei den Solen um konzentriertere Lösungen handelt, ist es doch zweckmäßig, die Zusammensetzung auf die Ionen der einzelnen Bestandteile zu beziehen, zumal die Berechnung auf die Molekeln der möglichen Verbindungen zu Willkürlichkeiten führen muß und wegen der Auswahl zwischen verschiedenen Stoffen keine vergleichbaren Zahlen liefern kann.

Als Beispiel für die Zusammensetzung der Kochsalzquellen seien die Analysen einer stärkeren (eigentlichen „Solquelle“) und einer schwächeren (sogenannten „einfachen Kochsalzquelle“, im vorliegenden Falle wegen des reichlichen Gehaltes an freiem Kohlendioxyd auch als „Kochsalzsäuerling“ bezeichnet) hier wiedergegeben:

Analyse der Edelquelle in Bad Reichenhall[106]) (Schmid, 1891).
In 1 Kilogramm des Mineralwassers sind enthalten:

Kationen	Gramm	Milli-Mol	Milligramm-Äquivalente
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,2523	6,443	6,443
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	89,50	3883	3883
Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$) . .	0,0078	0,43	0,43
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	1,217	30,35	60,69
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$). . .	0,4676	19,19	38,39
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,00245	0,0438	0,0876
Aluminium-Ion ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$) . . .	0,0022	0,080	0,24
			3989
Anionen			
Chlor-Ion (Cl')	137,8	3887	3887
Brom-Ion (Br')	0,0248	0,310	0,310
Sulfat-Ion (SO_4'')	4,896	50,97	101,9
Hydrocarbonat-Ion (HCO_3').	0,01	0,2	0,2
	234,2	7878	3989
Kieselsäure (H_2SiO_3) . . .	0,0221	0,281	
	234,2	7878	

Daneben Spuren von organischen Substanzen.

Analyse der Maxquelle in Bad Dürkheim[106] (R. Bunsen).
In 1 Kilogramm des Mineralwassers sind enthalten:

Kationen	Gramm	Milli-Mol	Milligramm-Äquivalente
Kalium-Ion ($K^·$)	0,05796	1,480	1,480
Natrium-Ion ($Na^·$)	5,008	217,3	217,3
Lithium-Ion ($Li^·$)	0,006471	0,9205	0,9205
Rubidium-Ion ($Rb^·$) . . .	0,00015	0,0017	0,0017
Cäsium-Ion ($Cs^·$)	0,00013	0,0010	0,0010
Calcium-Ion ($Ca^{··}$)	1,173	29,24	58,49
Strontium-Ion ($Sr^{··}$) . . .	0,0138	0,157	0,315
Magnesium-Ion ($Mg^{··}$). . .	0,1048	4,301	8,601
Ferro-Ion ($Fe^{··}$)	0,00294	0,0526	0,105
Aluminium-Ion ($Al^{···}$) . . .	0,00011	0,0039	0,012
			287,2
Anionen			
Chlor-Ion (Cl')	10,02	282,6	282,6
Brom-Ion (Br')	0,01490	0,1864	0,1864
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,01018	0,1059	0,2119
Hydrocarbonat-Ion (HCO_3').	0,259	4,24	4,24
	16,67	540,6	287,2
Kieselsäure (H_2SiO_3) . . .	0,00052	0,0066	
	16,67	540,6	
Freies Kohlendioxyd (CO_2).	1,645	37,38	
Freier Stickstoff (N_2) . . .	0,00460	0,164	
	18,32	578,1	

Daneben Spuren von Ammonium-Ion und freiem Schwefelwasserstoff.

Schwächere Solen werden auch heute noch auf Gradierwerken verarbeitet. Mittels Pumpwerken wird die Sole auf das Gradierwerk gehoben und rieselt dann an großen Flächen von Schwarzdorn herunter. Infolge der großen Oberfläche verdampft die Flüssigkeit zum Teil, so daß die unten anlangende Lösung bedeutend konzentrierter als die ursprüngliche Lösung ist. An den Dornen scheidet sich in mitunter recht beträchtlichen Mengen der sogenannte Dornenstein ab, welcher hauptsächlich aus Ferrihydroxyd, Calciumcarbonat oder Gips besteht. Die Sole wird sodann eingedampft. In dem zunächst vor sich gehenden Prozesse des Störens scheiden sich die schwerer löslichen Salze ab. Sobald die Ausscheidung von Krusten des Kochsalzes beginnt, wird die Temperatur erniedrigt, und das Salz kristallisiert nunmehr langsam im reinen Zustande aus. Diesen zweiten Teil des Vorganges bezeichnet man als Soggen.

Man kann auch der Sole ein löslicheres gleichioniges Salz, z. B. Chlorcalcium, zusetzen. Indem dieses nach dem Satze von der Dissoziations- und Löslichkeitsverminderung gleichioniger Salze die Löslichkeit des Chlornatriums beträchtlich herabdrückt, scheidet sich letzteres bei genügender Einengung direkt aus.

Auch aus dem Meerwasser kann das Kochsalz gewonnen werden. Der Gehalt der Meere an gelösten Stoffen ist verschieden. So enthält die Ostsee nur 0,7 — 2 Proz., die Nordsee 3,0—3,5 Proz., ebenso der Atlantische und Stille Ozean sowie das Mittelländische Meer. Im Toten Meere sind 22—23 Proz.

Salze enthalten. Diese Unterschiede stehen im Zusammenhange einerseits mit der Verdunstung, andrerseits mit dem Zufluß salzarmer Flüsse.

Die aus der Ostsee erhaltene feste Salzmasse enthält in Prozenten:

$NaCl$	$MgCl_2$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	
84,70	9,73	0,13	4,96	0,40	0,08	Proz.

Die anderen Meere weisen ähnliche Verhältnisse auf.

Bei der freiwilligen Verdunstung von Meerwasser, das in heißen Gegenden in besondere Salzgärten geleitet wird, scheidet sich zunächst das Calciumcarbonat und bei bestimmter Konzentration sämtlicher Gips ab, dessen Löslichkeit bei Gegenwart von Chlorcalcium und Natriumsulfat sehr erniedrigt ist. Die Verdunstung darf nicht zu weit vorschreiten, da sonst das Chlornatrium zu stark durch Magnesiumsalze verunreinigt ist.

In kalten Gegenden scheidet sich beim Einfrieren des Meeres zunächst reines Eis ab. Die nicht gefrierende salzreichere Mutterlauge wird auf Chlornatrium verarbeitet.

Chemisch reines Kochsalz kann man durch Neutralisation von Soda oder Natronlauge mit Salzsäure darstellen. Oder man leitet in eine gesättigte Kochsalzlösung gasförmigen Chlorwasserstoff ein, wobei sich infolge der erheblichen Löslichkeitserniedrigung das Salz in beträchtlicher Menge abscheidet.

Das reine Chlornatrium kristallisiert in durchsichtigen oder durchscheinend trüben Würfeln, welche meist zu hohlen vierseitigen Pyramiden mit treppenförmigen Wänden zusammentreten. Diese Trichter bilden sich in der Weise, daß der an der Oberfläche der Lösung durch Verdunstung des Wassers zuerst entstehende Würfel infolge seiner Schwere etwas in die Flüssigkeit einsinkt, und bei weiter fortschreitender Kristallisation von oben her die weiterhin gebildeten Kristalle sich immer an die unteren Schichten anlagern. Bei langsamer Kristallisation kann man am Boden des Gefäßes schön durchsichtige Würfel erhalten, während die an der Oberfläche entstehenden meist trüber sind.

Fällt man Kochsalz mit gasförmigem Chlorwasserstoff, so treten außer den Würfel- auch Oktaederflächen auf. Nach Traube[107]) entstehen auch die übrigen Formen des regulären Systems bei Gegenwart von weinsauren Antimonoxydsalzen. Nach der Annahme von Orlow[108]) soll eine Veränderung der Kristallform des Chlornatriums nur in solchen Lösungen sich zeigen, bei denen die hinzugefügte Substanz chemisch auf das Wasser der Lösung oder das Kochsalz selbst einwirkt, in denen also die Lösung selbst in ihrer Zusammensetzung und daher auch in ihren Eigenschaften eine durchgreifende Änderung erfährt. Dagegen spricht aber die Beobachtung, daß das Chlornatrium in Anwesenheit von Zink- oder Platinchlorid, mit denen es doch Doppelsalze bildet, in Würfeln kristallisiert.

Besonderes Interesse verdient eine blaue Modifikation des Steinsalzes, welche sich auch öfters in den Salzlagern findet. Nach Wittjen und Precht[109]) beruht diese Färbung nicht auf der Gegenwart eines Farbstoffes, da die Lösung farblos ist und auch durch Ausschütteln mit organischen Stoffen keine färbende Substanz entzogen werden kann. Vielmehr betrachten sie das Auftreten der Färbung als eine rein optische Eigenschaft, indem sie innerhalb der Kristalle parallelwandige, gasgefüllte Hohlräume annehmen. Durch Reflexion an diesen soll das Licht seine blaue Farbe erhalten. Daß kein Subchlorid oder Schwefel, auf die man auch die Färbung hatte zurückführen wollen, vorliegt, folgt aus dem Verhalten der Kristalle gegen Chlor, indem sie durch dieses nicht entfärbt werden. Dagegen erscheinen sie rein

weiß, wenn man sie erhitzt. Die Entfärbung durch Erhitzen könnte vielleicht durch das Entweichen der eingeschlossenen Gase bedingt sein.

Nun nimmt das Kochsalz andererseits die gleiche blaue Farbe an, wenn man es Kathodenstrahlen aussetzt. Goldstein[110]), der diese Erscheinung zuerst auffand, nimmt zu ihrer Erklärung die Bildung einer polymorphen Form des Chlorids an. Dagegen führen Wiedemann und Schmidt[111]) die Färbung auf Reduktion zu dem blauen Subchlorid zurück, während Elster und Geitel[112]) Reduktion zum Metall und feste Lösung desselben in überschüssigem Chlorid annehmen. Sie führen als Grund für ihre Auffassung das Verhalten der gefärbten Salze gegenüber einer ihnen erteilten negativen elektrischen Ladung an; eine solche verlieren nämlich diese Salze ebenso wie die Amalgame der Alkalimetalle im Lichte schneller als im Dunkeln. Aus diesem Grunde glauben sie, auch in den durch Kathodenstrahlen gefärbten Salzen feste Lösungen des freien Natriums annehmen zu müssen. Diese blauen Kristalle zeigen nun durchaus das gleiche Verhalten wie das natürliche blaue Steinsalz. So geben beide vollkommen farblose Lösungen.

Giesel[113]) erzeugte die gleichen Färbungen wie durch Kathodenstrahlen durch Erhitzen des wasserfreien Natriumchlorids in Natriumdampf. Auch das so erhaltene Salz ist in Lösung farblos. Die beobachteten Färbungen erwiesen sich von der Temperatur abhängig. So nimmt derartig behandeltes Kochsalz mit steigender Temperatur folgende Farben an: von Gelb geht es durch Rosa in Blauviolett über, bei stärkerem Erhitzen erhält man ein dem natürlichen blauen Steinsalz entsprechendes Cyanblau, das bei noch stärkerer Erhitzung in gelb und endlich wieder in farblos übergeht. Dasselbe Verhalten beim Erwärmen zeigen auch die durch Bestrahlen mit Kathodenstrahlen gefärbten Kristalle und das natürliche blaue Kochsalz. Auch letzteres läßt sich durch Erhitzen in Rosa und Gelb umwandeln. Der einzige Unterschied ist der, daß das künstlich dargestellte Salz im Gegensatz zu dem natürlichen starke rote Fluoreszenz aufweist.

Dagegen konnte Abegg[114]) nachweisen, daß die durch Kathodenstrahlen gefärbten Salze weder merklich reduzierten, wie bei Anwesenheit freier Alkalimetalle zu erwarten wäre, noch in Lösung alkalisch reagierten. Demnach ist eine Reduktion bei der Entstehung der blauen Modifikation des Steinsalzes nicht sehr wahrscheinlich.

Wöhler und Kasarnowsky[115]) nehmen an, daß die Färbung von gelösten organischen Substanzen herrühre, trotzdem auch farblose Stücke gleiche Mengen C und H bei der Analyse ergaben, da die blaue Farbe auch beim Pulvern bestehen blieb. Sie wiesen ferner auf eine Reihe von Unterschieden zwischen natürlichem und künstlich gefärbtem blauen Steinsalz hin, so die Entfärbungstemperaturen, die bei den natürlichen Produkten tiefer liegen. Siedentopf[116]) schloß hinwiederum aus ultramikroskopischen Beobachtungen, daß der Grund in der Einlagerung von Natriumkriställchen zu suchen sei, wofür auch die blaue Farbe von kolloider Natriumlösung sprechen dürfte (s. auch Pieszczek[117])). Die Frage kann also auch heute noch nicht als völlig geklärt gelten. Es müßte zunächst noch festgestellt werden, ob die auf verschiedenen Wegen erhaltenen farbigen Modifikationen tatsächlich identisch sind (vgl. hierzu den Abschnitt: „Kolloidchemie der Alkalimetalle").

Physiologische Bedeutung des Kochsalzes. Das Chlornatrium ist das einzige anorganische Salz, welches als Zusatz zur Nahrung unbedingt

erforderlich ist. Allerdings ist die Menge des Kochsalzes, welche für das Fortbestehen des Organismus unerläßlich ist, noch nicht mit Sicherheit bestimmt. Sie hängt zudem in sehr hohem Grade von der Art der Nahrung ab. Im allgemeinen kann man aussagen, daß das Bedürfnis nach Kochsalz um so größer ist, je kalireicher die Nahrung ist. Daher ist der Salzverbrauch am größten bei reiner Pflanzenkost. Dem entspricht schon der alte Opferbrauch der Griechen und Römer, Fleischopfer ohne, Feldfrüchte dagegen stets mit Salz den Göttern darzubringen. Auch bei reiner Pflanzenkost lassen sich erhebliche Unterschiede feststellen. Die sehr kalireiche Kartoffel erfordert viel, der kaliarme Reis verhältnismäßig wenig Salz. Bezüglich der hervorragenden Bedeutung, welche der Frage des Salzverbrauches in ethnographischer Beziehung zukommt, sei auf die hochinteressanten Ausführungen Bunges[118]) verwiesen.

Physikalische Eigenschaften des festen Chlornatriums. Die Angaben über den Schmelzpunkt von Kochsalz schwanken zwischen 772 und 820°. [Carnelley 772[119]) bez. 776°[120]), V. Meyer, Riddle und Lamb[121]) 815,4°, Le Chatelier[122]) 780°, Mac Crae[123]) 811,0 bez. 814,5°, Ramsay und Eumorfopoulos[124]) 733°), Ruff und Plato[125]) 820°, Hüttner und Tammann[126]) 810°, Arndt[127]) 805°.] Der Erstarrungspunkt liegt nach Messungen von Plato[130]) bei 804,3°.

Bei der Schmelztemperatur beginnt das Salz auch schon merklich zu verdampfen. Hierbei entwickeln sich dichte weiße Dämpfe. Nernst[128]) hat durch Verdampfen der Substanz im Iridiumschiffchen im elektrischen Ofen die Dampfdichte der Verbindung feststellen können und die einfache Molekulargröße NaCl gefunden. Den gleichen Wert erhielt Rügheimer[129]) nach der Siedemethode in Wismuttrichlorid, Beckmann[129a]) nach der Gefriermethode in geschmolzenem Quecksilberchlorid.

Nach dem Schmelzen erstarrt das Kochsalz wieder in regulären Kristallen, gewöhnlich in Würfeln. Bis vor kurzem nahm man an, daß es mit Chlorkalium, Chlorlithium und Chlorammonium keine Mischkristalle zu geben vermag, da Krickmeyer[131]) fand, daß sich beim Umkristallisieren stets die beiden Komponenten gesondert ausscheiden, ohne Mischkristalle zu bilden. Dementsprechend hatten sowohl Le Chatelier[122]) wie auch Ruff und Plato[125]) beobachtet[132]), daß die Erstarrungskurven von Gemischen, z. B. Chlornatrium und Chlorkalium, aus zwei Teilen bestehen, die sich im eutektischen Punkte schneiden. Andererseits ging aus den Untersuchungen von Ostwald[133]) sowie von Beketow[134]) hervor, daß frisch geschmolzene Mischungen der genannten Salze eine viel kleinere Lösungswärme besitzen als mechanische Gemenge derselben. Ferner hatte Le Chatelier im Falle der Sulfate und Carbonate des Natriums und Kaliums Isomorphismus gefunden. Dieser Widerspruch wurde nun in neuester Zeit durch eine Untersuchung von Kurnakow und Shemtschushny[135]) behoben, welche ergab, daß bei langsamer Abkühlung der Schmelzen von NaCl + KCl die Erstarrungskurve stetig verläuft, ohne einen eutektischen Punkt aufzuweisen. Dagegen traten in der festen Phase zwischen 320 und 406° Haltepunkte auf. Die hier vor sich gehende Umwandlung besteht in dem Zerfall der Mischkristalle in die beiden Komponenten. Daraus folgt, daß Chlornatrium mit Chlorkalium bei hohen Temperaturen vollständig mischbar sind, dagegen bei etwa 400° wieder in die Einzelsalze sich spalten.

Die Dichte von reinem Chlornatrium wird von Clarke[136]) zu 2,05 bis 2,15 angegeben. Retgers[137]) fand bei 17^0 den Wert 2,167, Krickmeyer[138]) bei 20^0 $2{,}174 \mp 0{,}003$. Für das kristallisierte Steinsalz schwanken die Angaben zwischen 2,14 und 2,24. Für die Dichte des geschmolzenen Salzes gibt Brunner[139]) zwischen dem Schmelzpunkte und 1000^0 die Interpolationsformel $d_t = 1{,}500 - 0{,}00054 \cdot (t - 900^0)$.

Der Brechungsexponent beträgt für Steinsalz bei 18^0 für die D-Linie nach Stefan[140]) 1,54414, nach Langley[141]), Borel[142]), Martens[143]) und Dufet[144]) 1,54432 im Mittel.

Trotzdem die Kristalle des Chlornatriums in optischer Beziehung sich isotrop verhalten, zeigen sie in anderen physikalischen Eigenschaften Unterschiede nach den verschiedenen Richtungen.[145]) So ist der Elastizitätsmodul abhängig von der Richtung im Kristall und ebenso auch die elektrische Leitfähigkeit. Beide sind am größten senkrecht zu den Würfel-, am kleinsten senkrecht zu den Oktaederflächen. Für die Richtung senkrecht zu den Rhombendodekaederflächen ergeben sich mittlere Werte für beide Konstanten. Dagegen ist die Dielektrizitätskonstante in allen Richtungen gleich. Die elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes beträgt bei 960^0 nach Braun[146]) 0,9206, nach Poincaré[147]) bei 750^0 3,339 reziproke Ohm pro cm-Würfel, s. a. Arndt.[127])

Die spezifische Wärme beträgt für das geschmolzene Salz bei Temperaturen zwischen 13 und 46^0 0,213 (Kopp[148])), zwischen 15 und 98^0 0,2140 (Regnault[149])). Für Steinsalz ergab sich bei 0^0 0,2146 (Weber[150])), zwischen 13 und 45^0 0,219 (Kopp[148])). Die Elastizitätskonstanten von Steinsalzkristallen sind von Voigt[151]) untersucht worden.

Löslichkeit, Hydrate. Die von verschiedenen Forschern ermittelten Werte für die Löslichkeit von NaCl stimmen gut miteinander überein. Den hier angeführten Zahlen sei die kritische Auswahl Meyerhoffers[152]) zugrunde gelegt. Darnach beträgt die Löslichkeit, ausgedrückt in Grammen NaCl in 100 g Wasser bei

0	10	20	30	40	50	60	70	80^0
35,63	35,69	35,82	36,03	36,32	36,67	37,06	37,51	38,00 g

Andreae[153])

90	100	107,7	140	160	180^0
38,52	39,12	39,65	42,1	43,6	44,9 g.

Berkeley[154]) (90–107,7) — Tilden und Shenstone.[155]) (140–180)

Die Löslichkeit nimmt also nicht sehr stark mit Temperatursteigerung zu. Dem entspricht die verhältnismäßig geringe Lösungswärme der Verbindung, die nach Thomsen[156]) —1,2 Cal beträgt bei der Auflösung von 1 Mol in 100 Molen Wasser.[157])

Die angeführte Löslichkeit des Chlornatriums in Wasser bei 0^0 entspricht einem labilen Punkte. Die Löslichkeitskurve weist bei $0{,}15^0$ [158]) einen Knick auf (Meyerhoffer und Saunders). Hier liegt der Schnittpunkt mit der Kurve des Dihydrats, welches bei den tieferen Wärmegraden die stabile Form darstellt. Im Punkte $0{,}15^0$ besteht Gleichgewicht zwischen Anhydrid, Dihydrat und Lösung. Der stabile kryohydratische Punkt für das System Dihydrat, Eis und gesättigte Lösung liegt bei $-21{,}2^0$.[159]) Die Löslichkeit beträgt hier 28,9 g (interpoliert). Die Zusammensetzung des eutektischen

15*

Gemisches entspricht ungefähr der Formel $NaCl \cdot 10H_2O$. Man hat infolgedessen früher irrtümlicherweise die Existenz eines Dekahydrats vermutet. Jedoch ist außer dem Dihydrat kein anderes Hydrat dargestellt worden. Versuche Meyerhoffers, ein dem Natriumbromid und -jodid entsprechendes Pentahydrat darzustellen, führten zu keinem Ergebnisse. Der labile eutektische Punkt für das System NaCl (wasserfrei), Eis und Lösung wurde von Meyerhoffer nicht mit Sicherheit zu —22,4° bestimmt. Die Versuche boten besondere Schwierigkeiten, da sich stets sehr bald das stabile Gleichgewicht bei —21,2° einstellte. Der aus den Zahlen de Coppets[160]) für die Gefrierpunktserniedrigungen verdünnter Lösungen interpolierte Punkt würde weit tiefer liegen.

Die Gefrierpunktserniedrigungen verdünnter wäßriger Chlornatriumlösungen sind von vielen Forschern bestimmt worden. Die folgende Tabelle (nach W. A. Roth[161])) gibt eine Auswahl der besten Messungen. In der vierten Zeile sind die berechneten Werte für die molare Schmelzpunktsdepression Δ des Wassers angegeben. Die Konzentrationsangaben c bedeuten Gramme des wasserfreien Salzes in 100 g Wasser (nach Raoult). In der dritten Reihe finden sich die Konzentrationen C umgerechnet auf Mole Salz in 1000 g Wasser.

c:	0,01047	0,02045	0,04358	0,1461	0,3668
t:	—0,006403	—0,01274	—0,02701	—0,08917	—0,2207°
C:	0,001789	0,003495	0,007450	0,02498	0,0627
Δ:	3,58	3,64	3,63	3,57	3,52°
	Hausrath[162])	Osaka[163])	Hausrath	Hausrath	Nernst u. Abegg[164])

c:	0,690	1,375	4,914	5,850
t:	—0,4077	—0,808	—2,866	—3,4237°
C:	0,1180	0,2350	0,8400	1,000
Δ:	3,46	3,44	3,41	3,424°.
	Raoult[165])	Biltz[166])	Kahlenberg[167])	Raoult.

In der folgenden Zusammenstellung[161]) beziehen sich die Konzentrationen auf das Volumen der Lösung: c′ bedeutet Gramme Salz in 100 ccm Lösung, C′ Mole Salz in 1 Liter Lösung.

c′:	0,02336	0,05850	0,1291	0,2894	0,6325
t:	—0,0146	—0,03674	—0,0784	—0,1744	—0,3756°
C′:	0,00399	0,01000	0,0221	0,04949	0,1081.
Δ:	3,7	3,67	3,55	3,51	3,48°
	Jones[168])	Loomis[169])	Abegg[170])	Jones	Abegg

c′:	1,360	2,511	4,095
t:	—0,795	—1,448	—2,399°
C′:	0,2325	0,4293	0,700
Δ:	3,42	3,37	3,43°.
	Jones	Jones	Loomis[171])

In neuester Zeit hat Jahn sehr genaue Untersuchungen angestellt.[172, 84]) Bezeichnet man die Konzentration nach Raoult, also die Anzahl Mole, die von 1000 g Wasser gelöst sind, mit N, so ergaben sich folgende Gefriertemperaturen t und molekularen Erniedrigungen Δ, wobei jede Zahl das Mittel aus zwei Beobachtungen darstellt:

N:	0,3010	0,2528	0,2011	0,1505
t:	−1,0243	−0,8612	−0,6895	−0,5169°
Δ:	3,403	3,408	3,429	3,434.

Für Konzentrationen, die kleiner als 0,1 normal sind, gilt die Interpolationsformel: $t = 3{,}5534 \cdot N - 1{,}0006\, N^2$.[84])

Von Messungen der Siedepunktserhöhung wäßriger Chlornatriumlösungen seien die folgenden angeführt[173]), wobei die Bezeichnungen c und C die gleiche Bedeutung haben wie in der ersten Tabelle der Gefrierpunktserniedrigungen, während t und Δ jetzt die beobachtete und die molare Siedepunktserhöhung angeben.

c:	0,4388	0,747	2,158	4,386	7,27	12,17
t:	0,074	0,119	0,351	0,717	1,235	2,182
C:	0,0750	0,128	0,369	0,750	1,243	2,080
Δ:	0,99	0,94	0,95	0,96	0,999	1,049
	Smits[174])	Smits	Biltz[166])	Smits	Landsberger[175])	

c:	18,77	31,242
t:	3,866	6,82
C:	3,209	5,340
Δ:	1,205	1,28.
	Kahlenberg[167])	

Auch Messungen der Dampfspannungsverminderung sind bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt worden. Im folgenden seien nur einige Zahlen von den bei 0° und 100° erhaltenen Werten angeführt (Smits[174]); c = g NaCl in 100 g H_2O, d = Tensionserniedrigung in mm Hg):

0°.	c:	0,25793	0,62776	2,2366	3,6847	5,7837	11,978	19,657
	d:	0,007197	0,01619	0,05533	0,09125	0,14564	0,31017	0,53442

Durch Subtraktion dieser Zahlen von der Tension des reinen Wassers bei 0°: 4,620 mm werden die Dampfspannungen der Lösungen selbst erhalten. Diese sind ferner durch direkten Vergleich mit der Tension des reinen Wassers von Dieterici[176]) ermittelt worden. Bei 100° fand Tammann[177]) folgende Werte für die Dampfspannungserniedrigung durch NaCl:

c:	5,82	11,55	17,05	22,57	27,99	36,91
d:	25,1	50,3	78,7	107,1	135,6	187,5.

Gerlach[178]) bestimmte die Siedetemperaturen für Lösungen verschiedener Konzentration:

Temp.:	100,5	101,0	102,0	103,0	104,0	105,0°
Konz.:	3,4	6,6	12,4	17,2	21,5	25,5 g

Temp.:	106,0	107,0	108,0	108,5	108,8°
Konz.:	29,5	33,5	37,5	39,5	40,7 g in 100 g Wasser.

Die letzte Zahl bezieht sich auf die gesättigte Lösung.

Die Dichte wäßriger Kochsalzlösungen ist von einer großen Reihe von Forschern untersucht worden. Hier seien zunächst die Zahlen von Schütt[179]) angeführt (Dichte bei 18,07° bezogen auf Wasser von 4°).

Proz.:	0,1	0,3	0,5	1	2	3
d:	0,99937	1,00079	1,00221	1,00578	1,01292	1,0201

Proz.:	5	10	15	20	25
d:	1,0345	1,0712	1,1091	1,1482	1,1891.

Die folgende kleine Zusammenstellung nach Andreae[180]) zeigt die Abhängigkeit der Dichte einer Kochsalzlösung, die 14,134 g NaCl auf 39,484 g H_2O enthielt, von der Temperatur t:

t:	15	20	30	40	50	60°	70	80°
d:	1,20251	1,20034	1,19603	1,19177	1,18754	1,18334	1,17918	1,17506.

Die spezifische Zähigkeit der Lösungen bezogen auf Wasser = 1 bei 25°

für die Normalitäten	1	0,5	0,25	0,125
beträgt	1,0973	1,0471	1,0239	1,0126 (Reyher[181])).

Von Brechungsexponenten der wäßrigen Lösungen seien die Zahlen von Schütt[182]) angeführt (p die Anzahl Gramme NaCl in 100 g der Lösung, $N = (n - n_0)/p$, worin n den Brechungsexponenten des gelösten Stoffes, n_0 den des Wassers bedeutet). Die Werte sind gemessen gegen Luft bei einer Temperatur von 18,07° für die D-Linie.

p:	24,989	19,990	14,992	9,994	4,997	2,998
N:	0,001790	0,001774	0,001763	0,001754	0,001752	0,001751

p:	1,999	0,9994	0,4997	0,2998	0,0999
N:	0,001762	0,001758	0,001790	0,001780	0,001690.

Siehe auch Briner.[182a])

Die Bildungswärme des Chlornatriums aus den Elementen beträgt nach Thomsen 97,7 Cal. Bei der Neutralisation von einem Äquivalent wäßriger Natronlauge mit einem Äquivalent wäßriger Salzsäure werden 13,745 Cal entbunden. Die Lösungswärme von 1 Mol NaCl in 100 Molen H_2O beträgt, wie schon erwähnt, —1,2 Cal. Zur Bestimmung der Verdünnungswärme verwandte Thomsen eine Lösung von 2 Molen NaCl in 20 Molen Wasser und erhielt beim Verdünnen auf 100 Mole H_2O eine Wärmetönung von —1,06 Cal, auf 200 Mole —1,31 Cal, auf 400 Mole —1,41 Cal. Für die spezifische Wärme von NaCl-Lösungen werden folgende Werte angegeben:

Proz.	1,6	4,9	10,3	11,5	24,3
Temp.:	18	19—46	15—90	16—52	18—20°
Spez. W.:	0,978	0,9449	0,912	0,8770	0,7916
Beob.:	Thomsen[183])	Winkelmann[184])	Teudt[185])	Marignac[186])	Winkelmann.

Siehe auch Demolis.[186a])

Die Diffusionskoeffizienten wäßriger Kochsalzlösungen sind zahlreich bestimmt worden. Von den Zahlen von Heimbrodt[187]) seien die folgenden bei 14,33° beobachteten angeführt (Auszug):

Mol/Liter:	1/8	2/8	3/8	4/8	6/8	10/8	12/8
Diff.-Koeff.:	1,020	1,013	1,002	0,996	0,980	0,948	0,932.

Siehe ferner Graham.[188])

Für die elektrische Leitfähigkeit wäßriger Kochsalzlösungen bei 18° seien im folgenden die Angaben von Kohlrausch und Maltby[189]) wiedergegeben. C bedeutet die Konzentration (Mole im Liter), Λ die Äquivalentleitfähigkeit (reziproke Ohm), α den Dissoziationsgrad, berechnet mit Hilfe des angegebenen Wertes für Λ_∞.

C:	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01
Λ:	108,99	108,10	107,82	107,18	106,49	105,55	103,78	101,95
α:		99,2	98,9	98,3	97,7	96,8	95,4	93,5

C:	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5
Λ:	99,62	95,71	92,03	87,73	80,94	74,35	64,8	42,7.
α:	91,4	87,8	84,4	80,5	74,3	68,2	59,5	39,2

Für konzentriertere Kochsalzlösungen geben Kohlrausch und Grotrian[190]) das spezifische Gewicht d_4^{18}, die spezifische ($\varkappa$) und äquivalente Leitfähigkeit (Λ) bei 18°, sowie deren Temperaturkoeffizienten a (zw. 18 u. 26°) folgendermaßen an:

Proz.	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	Λ_{18}	a_{22}
5	1,0345	672	76,0	0,0217
10	1,0707	1211	66,2	0,0214
15	1,1087	1642	57,8	0,0212
20	1,1477	1957	49,9	0,0216
25	1,1898	2135	42,0	0,0227
26,4	1,2014	2156	39,8	0,0233

Siehe auch Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst[191]), ferner Walden[104]) und Ostwald[192]), betr. Temperaturkoeffizienten auch Arrhenius[105]), Krannhals[193]), Schaller[194]), Déguisne.[195])

Die Dissoziationswärme der 0,1 n-Lösung berechnete Arrhenius[105]) aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit für die Temperatur von 35°: $a_{35} = 0{,}0246$ zu $+0{,}454$ Cal.

Bei hohen Temperaturen, bis zu 306°, haben Noyes und Coolidge[196]) die Leitfähigkeit von Kochsalzlösungen verschiedener Konzentrationen untersucht (siehe unter KCl). Aus den gefundenen Zahlen berechnen sich z. B. folgende Dissoziationsgrade:

Normalität	$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ bei 18°	140°	218°	306°
0,0005	97,3	96,6	95,8	93,2
0,002	95,7	94,5	93,0	89,1
0,01	92,5	90,3	87,9	81,4
0,1	83,4	79,0	74,0	59,8

Die Dissoziation nimmt also mit Erhöhung der Temperatur ab.

Für die Überführungszahl des Anions in NaCl-Lösungen fand Hittorf[197]):

Normalität	Temp.	n
3—5	10°	0,648
0,7	16°	0,634
0,005	10°	0,621

Jahn[197a]) gibt folgende Zahlen nach Versuchen von Schulz:

Norm.	Temp.	n
$^1/_{30}$—$^1/_{150}$	0°	0,613
$^1/_8$—$^1/_{14}$	18°	0,605
$^1/_8$—$^1/_{150}$	30°	0,596

Über die Leitfähigkeit in wäßrig-alkoholischer Lösung siehe Schapire[198]) sowie Jahn.[197a])

Elektrolyse von Chlornatrium.[199]) Die Zerlegung des Kochsalzes unter der Einwirkung des elektrischen Stromes ist von größter technischer Bedeutung, da sie das denkbar einfachste Verfahren zur direkten

Gewinnung von Chlor (für Chlorkalk usw.) sowie von Natronlauge und Soda darstellt. Hierbei muß dafür Sorge getragen werden, daß die Bildung von Nebenprodukten (Hypochlorit, Chlorat) durch sekundäre Einwirkung des Chlors auf die Natronlauge vermieden wird. Hierzu dienen drei verschiedene Arten von Verfahren: die Verwendung von Diaphragmen, die Quecksilbermethode und das Glockenverfahren.

Bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung unter Benutzung eines Diaphragmas soll die Einwirkung des Chlors auf die Lauge durch Dazwischenschalten einer porösen Scheidewand verhindert werden, die aber andererseits dem Strom leichten Durchgang erlaubt. Sie muß ferner aus einem Material gefertigt sein, das dem Angriff sowohl des reinen Chlors wie auch der starken Lauge widersteht. Die Anode muß widerstandsfähig sein gegen Chlor und Sauerstoff, letzterer bildet sich zum Teil aus den in den Anodenraum hinüberdiffundierten Hydroxylionen. Um diese Diffusion zu vermeiden, müßte man die Membran dicker machen, jedoch würde in diesem Falle auch der Stromverbrauch dementsprechend größer werden. Oder aber man müßte mit verdünnteren Lösungen arbeiten, dann würde aber das Verfahren infolge der nicht unbeträchtlichen Kosten für das Eindampfen der verdünnten Lauge zu höheren Gehalten sich nicht rentieren. Als Diaphragmenmasse wird im allgemeinen poröser Ton[200]), Zement und ähnliche Stoffe verwandt. Als Kathode dient ein Eisenstab, als Anode Kohle, da Platin für diesen Zweck zu teuer ist. Jedoch wird die Kohle durch den anodisch entwickelten Sauerstoff stark angegriffen und muß deshalb oft erneuert werden.[201]) Um die Bildung von Nebenprodukten möglichst zu verhindern, legten Hargreaves und Bird[202]) die Kathode in Form eines Eisendrahtnetzes direkt an die Scheidewand und spülten die sich bildende Lauge durch einen feinen Wasserstrahl kontinuierlich fort.[203])

Bedeutende Vorzüge gegenüber dieser Methode weist das sogenannte Quecksilberverfahren auf. Dieses beruht auf folgendem Prinzip: Der Boden einer Zelle ist mit Quecksilber bedeckt, in welches eine nicht poröse Scheidewand so eintaucht, daß das Quecksilber selbst eine zusammenhängende Masse bildet, während die darüber zu beiden Seiten der Wand befindlichen Flüssigkeiten vollständig getrennt sind. An der einen Seite taucht eine Kohlenanode in Kochsalzlösung, an der anderen eine Eisenkathode in reines Wasser. Das Quecksilber spielt in der ersten Kammer die Rolle der Kathode und nimmt das bei der Elektrolyse entstandene Natrium als Amalgam auf. Indem der Apparat in steter Bewegung gehalten wird, fließt das Amalgam in die zweite Zelle und wird durch das Wasser unter Bildung von Natronlauge zerlegt. Jedoch lassen sich auch auf diese Weise Nebenreaktionen nicht vollständig vermeiden, da das Natrium oft schneller gebildet als fortgeführt wird. Infolgedessen ist vorgeschlagen worden, das Amalgam selbst direkt mit heißem Wasser oder gar Dampf zu behandeln. Jedoch treten hierbei durch Mitreißen von Quecksilber, welches sich im Anodenraum zu Sublimat löst, leicht Verluste an Chlor ein. Daher schlug Kellner[204]) vor, das Quecksilber selbst mit dem negativen Pol der Stromquelle zu verbinden, während das Eisen mit dem Amalgam durch einen Draht kurz geschlossen wird. Der Strom zwischen beiden bewirkt eine rasche Zersetzung des Amalgams und hört auf, sobald das Alkali gelöst ist. Diese Schaltung verhindert daher eine störende Sauerstoffentwicklung und Oxydation am Amalgam.

An Stelle des Quecksilbers hat man auch geschmolzenes Blei oder Zinn vorgeschlagen, welche ebenfalls als doppelpolige Elektrode wirken können. Das Chlornatrium gelangt in geschmolzenem Zustande zur Verwendung, die entstehende Blei-Natriumlegierung wird durch Wasser zersetzt (Gebr. Acker[205]).

In neuester Zeit erfreut sich auch das Glockenverfahren[206]) wachsender Beliebtheit. Bei diesem befinden sich die Kathode und Anode außerhalb und innerhalb einer unten offenen Glocke. Das an der Anode entstehende Chlor wird oben abgeleitet. Die an der Kathode außerhalb der Glocke gebildete Natronlauge schwimmt, durch eine neutrale Schicht getrennt, auf der Chlornatriumlösung. Versuche unter Anwendung von Platinelektroden ergaben, daß diese Schicht bald verschwindet, da die Hydroxylionen von der Kathode schneller wandern als das Cl'. Bei höherer Temperatur wirkt das abgeschiedene Chlor infolge von Diffusion leicht störend. Bei Verwendung von Kohleelektroden tritt an der Anode stärkere Sauerstoffentwicklung auf als an Platin. Bei niedriger Spannung und schwachem Strome gibt das Glockenverfahren bessere Ausbeute als der Diaphragmenprozeß. Das Chlor besitzt in beiden Fällen den gleichen Reinheitsgrad.

Löslichkeit des Chlornatriums in wäßrigen Lösungen und nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Über die Beeinflussung der Löslichkeit von Chlornatrium in Wasser bei Gegenwart anderer Stoffe ist eine große Anzahl von Untersuchungen ausgeführt worden. Wie theoretisch vorauszusehen ist, tritt durch gleichionige Elektrolyte stets eine Löslichkeitserniedrigung des Kochsalzes ein. Derartige Fälle sind eingehend untersucht worden, z. B. bei Gegenwart von Salzsäure, Natronlauge, Chlorkalium und Natriumnitrat.[207]) Auch die beim Vermischen der Lösungen auftretenden Wärmetönungen sind gemessen worden (Winkelmann[208])).

Bei Zusatz von Stoffen, welche mit dem Chlornatrium keine gemeinsamen Ionen besitzen, kann dagegen unter Umständen auch Löslichkeitserhöhung eintreten. So fand bereits Karsten[207]) im Jahre 1843, daß die gesättigte Lösung von Natriumchlorid und Kaliumnitrat bei 15° auf 100 g Wasser 39,19 g NaCl und 38,53 g KNO_3 enthält. Mulder[209]) fand für das gleiche Salzpaar bei Siedehitze das Verhältnis 37,9 : 306,7. Maßgebend für die Erhöhung der Löslichkeit ist hierbei Komplexbildung und chemische Umsetzung.

Für letztere liegt ein Beispiel vor in dem Salzpaar Chlornatrium-Kaliumsulfat[210]), aus deren Lösung unterhalb 3—7° das „reziproke" Salzpaar Natriumsulfat und Kaliumchlorid auskristallisiert (van't Hoff und Reicher).

Die Löslichkeitsänderungen, die NaCl in Lösungen von Nichtelektrolyten oder schwachen Elektrolyten bewirkt, sind vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Im allgemeinen ergab sich eine Verringerung der Löslichkeit und zwar ist die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung $\frac{1}{n} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$ für die verschiedensten Stoffe annähernd konstant, wobei n die Normalität des starken Elektrolyten (hier NaCl), l_0 die Löslichkeit des Nichtelektrolyten in reinem Wasser, l diejenige in der Salzlösung bedeutet. So wurden z. B. Kohlendioxyd[211]), Stickoxydul[212]), Wasserstoff[213]), Schwefelwasserstoff[214]), Sauerstoff[215]), Phenylthiocarbamid[216]), Äthylacetat[217]), Äthyläther[218]) untersucht.

Abegg und Riesenfeld[219]) studierten die Ammoniaktension in etwa 1 n-Lösung und erhielten bei 25° für die Konzentrationen an NaCl:

	0,5	1	1,5 Mol/lit.
die Tensionen:	14,32	15,14	15,96 mm,

während sich für die rein wäßrige Lösung 13,45 mm ergab. Die aus der Erhöhung des Dampfdruckes von NH_3 berechnete äquivalente relative Löslichkeitserniedrigung beträgt darnach 0,13, während Riesenfeld[220]) bei 35° 0,07, Konowalow[221]) bei 60° ebenfalls 0,07 fand. Das Nichtkonstantbleiben des Wertes für verschiedene Temperaturen läßt auf Komplexbildung schließen. Hiermit steht im Einklang, daß Joannis[222]) beim Auflösen von NaCl in flüssigem NH_3 bei —30° Kristalle einer Verbindung $5NH_3 \cdot NaCl$ erhielt, die aber bereits oberhalb —24° zerfallen. Dies folgt aus den Tensionsmessungen von Joannis:

Temp.:	—24°	—20,8°	—17,5°	—15,0°	—10,0°	—7,0°
Tension:	777	892	1074	1305	1777	2130 mm.

Ebenso schloß Fox[223]) aus Beobachtungen des Temperaturkoeffizienten der relativen Löslichkeitserniedrigung von SO_2 in Kochsalzlösungen auf Komplexbildung (vgl. S. 239).

Ähnlich liegen die Verhältnisse in dem System Cl_2—NaCl—H_2O[224]), wo vielleicht die Bildung komplexer Anionen Cl_3' zu erwarten wäre. Auch hier tritt eine Löslichkeitsverminderung des Gases gegenüber reinem Wasser ein, und zwar ist die Löslichkeit um so geringer, je höher die Konzentration an NaCl und die Temperatur ist. So fanden Kohn und O'Brien[225]) für die Löslichkeit des Cl_2 in gesättigten Kochsalzlösungen bei

	14,5°	29,0°	60,0°	82,0°
die Werte	0,3989	0,3458	0,1625	0,0763.

Jedoch sind diese Ergebnisse zu weiteren Schlüssen nicht geeignet, da bei längerer Einwirkung durch Umsetzung des Chlors mit dem Wasser Nebenreaktionen vor sich gehen, die eine anscheinende Erhöhung der Löslichkeit bedingen.

Von nichtwäßrigen Lösungsmitteln für Kochsalz ist vornehmlich Alkohol untersucht worden. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von dem Alkoholgehalt der Flüssigkeit geht aus folgenden Zahlen von Schiff[226]) hervor (bei 15°):

10	20	30	40	50	60	80 Proz. Alk.
28,5	22,5	17,5	13,2	9,8	5,9	1,2 g NaCl.

Die Abhängigkeit von der Temperatur zeigen folgende Werte von Gérardin[227]), welcher Alkohol von 54 Proz. benutzte:

4	10	13	32	44	60°
10,9	11,1	11,5	12,3	13,1	14,1 g NaCl.

Für absoluten Alkohol fand Lobry de Bruyn[228]) bei 17° die von 100 g gelöste Menge zu 0,09 g, bei 18,5° 0,065 g.

In absolutem Methylalkohol beträgt die Löslichkeit bei 19,5° 1,41, in 98 prozentigem 1,52 Proz. (Lobry de Bruyn[228])). Schiff[226]) fand in 40 prozentigem Methylalkohol die Löslichkeit zu 14 Proz.

Linebarger[229]) hat die Löslichkeit von NaCl in Essigester gemessen. Bei 17° ergaben sich 0,031 Mole NaCl auf 100 Mole Ester, bei 40° 0,037. Die Löslichkeit wird bedeutend erhöht durch Zusatz von Sublimat infolge der Bildung eines Doppelsalzes $2HgCl_2 \cdot NaCl$.

Umsetzungen des Chlornatriums. Aus dem Chlornatrium läßt sich Chlor außer durch Elektrolyse auch durch Einwirkung von Sauerstoff bei höherer Temperatur gewinnen, falls nichtflüchtige Säuren zugegen sind, die

sich mit der entstehenden Base sogleich verbinden können, z. B. Kieselsäure oder Borsäure. Auch Tonerde wirkt in gleichem Sinne (Gorgeu[230]). Bemerkenswert ist ferner, daß beim Erhitzen von trockenem Chlornatrium mit der äquivalenten Menge Brom im geschlossenen Rohre auf 400° 5,56 Proz. Chlor durch Brom ersetzt wurden (Potilitzin[231]).

Beim Glühen von Kochsalz mit Kieselsäure bildet sich bei Gegenwart von Wasserdampf ein wasserlösliches Silicat neben Salzsäure. In weit höherem Maße wirkt Kaolin zersetzend ein unter Bildung eines Natriumaluminiumsilicats. Vielleicht beruht auf solchen Reaktionen der Alkaligehalt in Lavamassen aus vulkanischen Eruptionen und der Salzsäuregehalt der Fumarolen.

Da kieselsaures Natrium in wäßriger Lösung in der Kälte bereits durch Kohlendioxyd unter Abscheidung von Kieselsäure zerlegt wird, wäre auf diese Weise eine äußerst bequeme Methode der Darstellung von Soda aus Kochsalz gegeben. Da aber das geschmolzene Natriumsilicat sich sogleich über die ganze Oberfläche des Gemenges ausbreitet, schützt es die noch unzersetzten Teile des Kochsalzes vor der weiteren Einwirkung. Diese Eigenschaft der Mischung hat nun eine andere wichtige technische Verwendung gefunden. Es beruht nämlich auf diesem Vorgange das gebräuchliche Verfahren, Tonwaren zu glasieren. In den auf Rotglut erhitzten Ofen, in dem sich die zu glasierenden Gegenstände befinden, wird Kochsalz eingeführt. Dieses verdampft und bildet mit dem Ton bei Gegenwart des Wasserdampfes infolge der eben erwähnten Reaktion eine glasartige Schicht von Natriumaluminiumsilicat.

Kohlensäure vermag bereits bei gewöhnlicher Temperatur und unter Atmosphärendruck Chlornatrium in Carbonat und freie Salzsäure zu zerlegen, natürlich nur bis zu einem Gleichgewichtszustande, der durch die relativen Stärken der beiden Säuren bedingt ist. Immerhin ist die Konzentration der Wasserstoffionen in einer mit Kohlendioxyd behandelten Kochsalzlösung genügend, um durch Methylorange nachweisbar zu sein.

Außer den erwähnten wichtigen Anwendungen des Kochsalzes als Genußmittel, als Rohmaterial für die Soda- und Chlorgewinnung sowie zum Glasieren von Tonwaren findet das Chlornatrium noch Verwendung zur Silber- und Kupfergewinnung und als Konservierungsmittel in Gerbereibetrieben.

Natriumbromid, NaBr. Mol.-Gew. 102,92. Das Bromid bildet weiße Kristalle des rhombischen Systems, die sich in Wasser leicht lösen und neutrale Reaktion zeigen. Das Salz wird dargestellt durch Neutralisation von Natronlauge oder Natriumcarbonat mit Bromwasserstoffsäure oder durch Behandeln von heißer Natronlauge mit Brom bei Gegenwart von Kohlepulver. Hierbei bildet sich zunächst das Bromid neben Natriumbromat, welches dann weiter durch die Kohle reduziert wird:

$$6NaOH + 3Br_2 = 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O,$$
$$2NaBrO_3 + 3C = 2NaBr + 3CO_2.$$

Eigenschaften. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei etwa 760°. V. Meyer, Riddle und Lamb[121]) bestimmten ihn zu 757,7°, Mc. Crae[123]) zu 761,1°, Ruff und Plato[125]) zu 765°. Dagegen fand Ramsay und Eumorfopoulos[124]) 733°, Hüttner und Tammann[126]) 749°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Dihydrat die stabile Verbindung, bei niedrigerer das Pentahydrat. Das spezifische Gewicht des Dihydrats beträgt nach Krickmeyer[138]) $d_4^{20} = 2{,}176$. Das spezifische Gewicht des wasserfreien Salzes be-

trägt im Mittel aus vielen Beobachtungen 3,014 (Clarke[136])). Für die Dichte des geschmolzenen Salzes fand Brunner[139]) bis zu Temperaturen von 1000° die Interpolationsformel gültig: $d_t = 2{,}2125 - 0{,}00080\ (t - 900^0)$.

Für den Isomorphismus des Salzes mit Kaliumbromid gelten ähnliche Beziehungen wie für das Salzpaar NaCl—KCl (s. S. 226).

Thermochemie des Bromnatriums. Die Bildungswärme der Verbindung aus ihren Elementen beträgt nach Thomsen 85,7 Cal. Die Lösungswärme der anhydrischen Verbindung in 200 Molen Wasser beträgt —0,19, die des Dihydrats in 300 Molen Wasser —4,7 Cal. Die Hydratationswärme bei der Bildung des Dihydrats ist 4,52 Cal. Für die spezifische Wärme der 18,6prozentigen Lösung fand Marignac zwischen 20 und 52° 0,8092, für die der 5,4prozentigen Lösung 0,9388.[186])

Löslichkeit des Natriumbromids und Gleichgewichte zwischen den Hydraten. Die Löslichkeitsverhältnisse gehen aus der beifolgenden Abbildung nach Meyerhoffer[232]) hervor (s. Fig. 1). Der Umwandlungspunkt

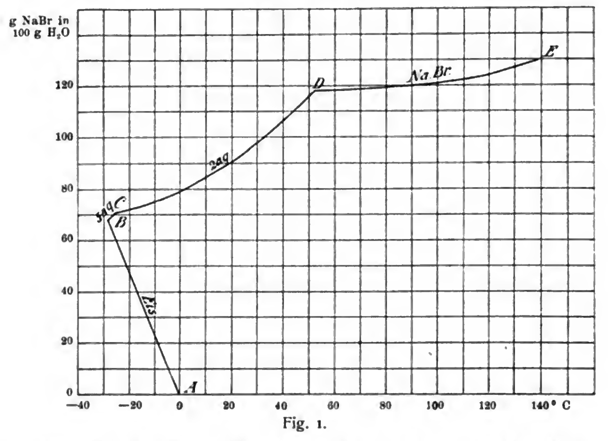


Fig. 1.

von Dihydrat in Anhydrid liegt bei 50,674°. Er ist von Richards[233]) bestimmt worden und wegen seiner günstigen Lage in der Mitte zwischen dem Eispunkte und dem Siedepunkte des Wassers als Fixpunkt für die Thermometrie vorgeschlagen worden. Ebenso wie ein Gefrierpunkt, wird auch ein Umwandlungspunkt durch die Gegenwart gelöster Fremdstoffe in der flüssigen Phase erniedrigt; für den Umwandlungspunkt $NaBr \cdot 2H_2O \rightleftarrows NaBr$ ist von Dawson und Jackson[233a]) die durch ein Mol auf 1000 g der Lösung bewirkte Depression unter Anwendung von Harnstoff zu 3,45° ermittelt worden. Das Existenzgebiet des Dihydrats reicht bis —24°, wo Gleichgewicht mit dem Pentahydrat herrscht. Der eutektische Punkt für Pentahydrat und Eis liegt bei —28°. Die Löslichkeiten (Gramme NaBr in 100 g Wasser) seien für einige Temperaturen hier angegeben:

Temp.:	—28°	—24°	—20°	—10°	0°	20°	40°	50°	50,7°
Lösl.:	67,5	70	71,4	75,1	79,5	90,3	105,8	116,0	116,8

Guthrie[234]) de Coppet[235])

Temp.:	60°	80°	100°	120°	140°	180°	210°	230°
Lösl.:	117	118,5	120,5	122,5	130	147	156	163

de Coppet[235]) Étard.[236])

Die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur ist entsprechend der geringeren Lösungswärme für das wasserfreie Salz kleiner als für das Dihydrat.

Die Löslichkeit von NaBr in absolutem Äthylalkohol ist von Lobry de Bruyn[245]) bei 19,5° zu 2,21 g, in absolutem Methylalkohol zu 17,4 g in 100 g des Lösungsmittels angegeben worden. Dutoit und Levier[246]) haben das Leitvermögen des Salzes in Aceton bestimmt.

Die Dichte wäßriger Bromnatriumlösungen ist von Kremers[237]) bei 19,5° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur bestimmt worden:

Prozentgehalt:	13,10	24,09	33,08	41,64	46,98
Dichte:	1,1092	1,2172	1,3202	1,4337	1,5130

Der Brechungsexponent von Natriumbromidlösungen ist von Borgesius[238]) bei 17° für die D-Linie gemessen worden. Nach der Formel $(n-n_0)/p$ berechnet, wobei p die Anzahl Gramme in 100 g der Lösung bedeutet, ergab sich für p = 2,5243 der Wert 0,001395, für p = 0,6416 0,001386.

Die Dampfspannungsverminderung des Wassers auf Zusatz von Bromnatrium hat Tammann[239]) bei verschiedenen Temperaturen untersucht. In der folgenden Tabelle gibt die erste Spalte den Dampfdruck des reinen Wassers in mm Hg, die folgenden die Tensionsverminderungen auf Zusatz der in der Überschrift der einzelnen Spalten angegebenen Gramme des Salzes auf 100 g Wasser.

$p(H_2O)$	18,24	31,93	41,01	57,55
67,2	4,2	8,1	10,3	15,5
72,2	4,4	8,7	11,3	16,9
81,0	4,7	9,6	12,4	18,4
87,7	5,5	10,7	14,2	20,7
104,8	6,3	12,2	16,1	24,4
125,7	7,3	14,2	19,2	29,4
136,6	8,0	15,9	21,4	32,5
150,0	8,6	17,3	23,5	35,5
167,0	9,8	19,3	26,4	39,6
188,3	11,1	22,1	30,0	44,8
211,2	13,2	25,2	32,5	50,5
222,0	13,5	26,4	36,0	53,3
243,7	15,5	29,2	39,3	58,6
281,7	17,5	33,9	45,4	68,5
348,5	21,7	42,3	56,0	82,4
383,6	23,9	46,1	61,6	92,7
431,3	27,2	51,6	69,6	99,8
481,8	29,9	53,7	78,3	115,4
541,3	34,7	65,6	87,9	131,2
606,8	38,0	73,4	97,9	144,7
682,8	42,3	81,3	110,2	163,3
768,9	49,0	93,3	124,2	182,8

Bei 100° erhielt Tammann[172]) durch Auflösen der angegebenen Mengen des Bromids in 100 g Wasser folgende Tensionsverminderungen:

g:	4,88	7,01	17,28	22,27	31,54	38,98	50,89	62,68	74,98	87,06
mm:	12,4	16,9	45,2	60,5	90,7	117,3	157,7	201,2	243,7	283,7

Aus diesen Zahlen können die Dampfspannungen der Lösungen selbst durch Subtraktion von 760 mm berechnet werden.

Den Tensionserniedrigungen entsprechen die Siedepunktserhöhungen, welche für wäßrige Lösungen des Salzes von Schlamp[240]) und von W. Landsberger[241]) gemessen sind:

	Schlamp		Landsberger	
g NaBr in 100g H_2O	1,35	4,296	9,06	17,92
Siedep.-Erhöhung:	0,120°	0,388°	0,871°	1,872°
Mol NaBr in 1 kg H_2O	0,131	0,417	0,880	1,740
mol. Erhöhung:	0,92°	0,93°	0,99°	1,076°

Die molare Siedepunktserhöhung nimmt mit steigender Konzentration zu, während der Theorie nach das Umgekehrte der Fall sein müßte, indem die Dissoziation mit zunehmender Verdünnung wächst. Daraus ist zu folgern, daß in diesem Falle, wie häufig bei kristallwasserhaltigen Stoffen, außer der Ionisation noch andere Einflüsse, vornehmlich Hydratation in Lösung in Betracht kommen. Sehr sorgfältige Siedepunktsbestimmungen wäßriger NaBr-Lösungen und daneben Leitfähigkeitsmessungen zur Ermittelung des Dissoziationsgrades sind auch von Johnston[242]) ausgeführt worden.

Für die Gefrierpunktserniedrigungen erhielt Jahn[243]) folgende Werte:

Normalität:	0,3053	0,2527	0,2027	0,1539	0,1015
Gefrierp.-Erniedr.:	1,0514°	0,8701°	0,7011°	0,5360°	0,3564°
Mol. Erniedr.:	3,444°	3,443°	3,459°	3,483°	3,511°

Normalität:	0,07907	0,05382	0,03810	0,02542
Gefrierp.-Erniedr.:	0,2774°	0,1907°	0,1358°	0,0916°
Mol. Erniedr.:	3,508°	3,544°	3,564°	3,602°

Bis zu höheren Konzentrationen an NaBr erstrecken sich die Gefrierpunktsmessungen, die Jones und Pearce[243a]) neben Leitfähigkeitsmessungen bei 0° ausführten. Die Gestalt der Gefrierpunktskurve weist analog wie bei den Siedepunkten darauf hin, daß auch bei diesem Salze Ionenhydrate in der wäßrigen Lösung anzunehmen sind.

Das Äquivalentleitvermögen der Lösungen bei 25° hat Ostwald[244]) bestimmt. Es ergaben sich bei den Verdünnungen

	v =	32	64	128	256	512	1024
die Werte	Λ =	115,0	118,2	121,3	124,2	126,4	127,8.

Die Überführungszahl des Anions ergab sich nach Messungen von Bogdan[197]) für die Normalität 0,008 bis 0,015 bei 18° zu 0,604.

Die Ammoniaktension einer normalen Ammoniaklösung mit c Mol NaBr im Liter ergab sich nach Messungen von Abegg und Riesenfeld[219]) bei 25°

für c =	0,0	0,5	1,0	1,5
zu p =	13,45	13,95	14,69	15,10 mm.

Im Gegensatz zu NaCl wird durch NaBr im Falle des Schwefeldioxyds nach Untersuchungen von Fox[223]) eine Löslichkeits**erhöhung** hervorgerufen, was auf Komplexbildung in der Lösung schließen läßt. So ergaben sich

folgende Werte bei 25°, wobei die Löslichkeit von SO_2 in reinem Wasser $l_0 = 32,76$ betrug:

Normalität des NaBr:	3	2,5	2	1,5	1	0,5
Löslichkeit des SO_2:	37,74	36,84	36,26	35,27	34,54	33,76
Löslichkeitserhöhung:	4,98	4,08	3,50	2,51	1,78	1,00

Für NaCl wurden folgende Zahlen gefunden:

Normalität des NaCl:	3	2,5	2	1,5	1	0,5
Löslichkeit des SO_2:	31,36	31,51	31,76	31,96	32,25	32,46
Löslichkeitserniedrigung:	—1,40	—1,25	—1,00	—0,80	—0,51	—0,30

Natriumjodid, NaJ. Mol.-Gew. 149,93. Die Darstellung der Verbindung entspricht durchaus der des Bromnatriums. Man neutralisiert Lösungen von Natronlauge oder Soda mit Jodwasserstoffsäure oder behandelt Natronlauge mit freiem Jod unter Zusatz von Kohlepulver, durch welches das zunächst neben dem Jodid entstehende Jodat beim Erhitzen zersetzt wird, oder man gewinnt es durch Umsetzung zwischen Jod, Natronlauge und Eisenfeile oder auch unmittelbar aus Eisenjodür und Natronlauge.

Eigenschaften. Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form des Salzes ist auch hier das Dihydrat, das mit den entsprechenden Verbindungen des Chlorids und Bromids isomorph ist. Es bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle, die in Lösung neutral reagieren. Das Salz schmilzt nach Carnelley[119]) gegen 630°[120]), nach V. Meyer, Riddle und Lamb[121]) bei 661,4°, nach Mc. Crae[123]) bei 667,5° bezw. 694,7° (gemessen mit einem Platin-Platin-Rhodium-Element bezw. Platin-Platin-Iridium), nach Ramsay und Eumorfopoulos[124]) bei 603°, nach Ruff und Plato[125]) bei 650°, nach Hüttner und Tammann[126]) bei 664°. Die Schmelzpunkte der Haloide des Natriums nehmen also mit steigendem Atomgewicht des Halogens ab, dieselbe Regelmäßigkeit findet sich auch bei den übrigen Alkalimetallen. Die Dichte der wasserfreien Substanz wurde von Schröder[248]) im Mittel zu 3,55, die des Dihydrats von Surawicz[249]) zu 2,448 gefunden. Baxter und Brink[249a]) geben die Dichte des NaJ bei 25° D^{25}_4 zu 3,665 an.

Die spezifische Wärme des Salzes beträgt nach Schüller[250]) zwischen 26 und 50° 0,0881, nach Regnault[251]) zwischen 16 und 99° 0,0868. Die Bildungswärme aus den Elementen ist von Thomsen zu 69,1 Cal bestimmt worden. Derselbe Forscher fand die Lösungswärme des anhydrischen Salzes in 200 Molen Wasser zu +1,2 Cal, die des Dihydrats in 300 Molen H_2O zu —4,01 Cal, die Hydratationswärme bei der Bildung des Dihydrats zu +5,2 Cal.

Die Gleichgewichte zwischen den Hydraten des Natriumjodids und ihre Löslichkeitsverhältnisse liegen ganz ähnlich wie bei dem Bromid (s. Fig. 2). Auch hier existieren anhydrisches Salz, Dihydrat und Pentahydrat, nur haben die Stabilitätsgebiete der Hydrate weitere Ausdehnung als bei dem Bromide. Der Umwandlungspunkt des Dihydrats in die wasserfreie Verbindung liegt bei 65° (de Coppet[252])), mit dem Pentahydrat steht das Dihydrat bei —13,5° im Gleichgewicht (Panfiloff[253])), der eutektische Punkt für Pentahydrat und Eis liegt nach Meyerhoffer[254]) bei —31,5°. Folgende Werte für die Löslichkeit sind von de Coppet[235]) angegeben:

Temp.:	0	10	20	30	40	50	60	65	80	100°
Lösl.:	159	169	179	190	205	228	257	290	295	302 g/100 g H_2O

Kremers[255]) untersuchte die Löslichkeit bei höheren Temperaturen:

Temp.:	120^0	140^0
Lösl.:	322	333 g in 100 g H_2O.

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt nach Gerlach[256]) bei 141^0. Für das spezifische Gewicht der wäßrigen Lösungen fand Kremers[257]) folgende Werte:

Proz.-Gehalt:	19,68	33,42	44,26	53,62	59,95
$d^{19,5}/_{17,5}$:	1,1752	1,3362	1,4962	1,6659	1,8047

Die Brechungsexponenten wäßriger Jodnatriumlösungen sind von Bender[258]) für verschiedene Spektrallinien bei 18^0 bestimmt worden. Für

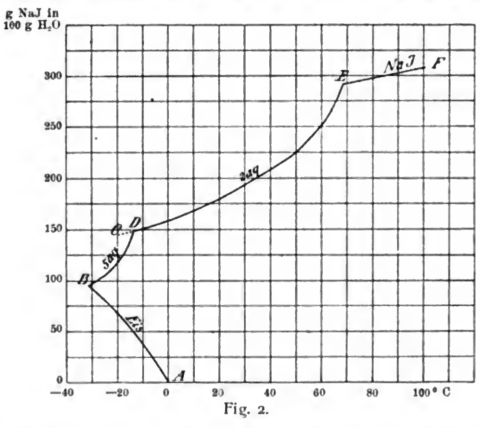


Fig. 2.

die D-Linie ergaben sich bei den angeführten Konzentrationen (c Gramme in 100 ccm) folgende Werte:

c:	14,954	29,908	44,862	59,816
$(n-n_0)/c$:	0,001410	0,001389	0,001382	0,001377.

Für die Siedepunktserhöhungen seien folgende Angaben angeführt:

g NaJ in 100 g H_2O:	2,98	6,384	12,07	19,49	23,80
Siedep.-Erhöhung:	$0,190^0$	$0,412^0$	$0,836^0$	$1,367^0$	$1,750^0$
Mol NaJ in 1 kg H_2O:	0,199	0,426	0,805	1,300	1,588
mol. Erhöhung:	$0,96^0$	$0,97^0$	$1,04^0$	$1,052^0$	$1,102^0$
	Schlamp[240])		Landsberger[241])		Schlamp[240])

Die Tensionsverminderung des Wassers durch Natriumjodid bei 100^0 hat Tammann[172]) gemessen und folgende Zahlen erhalten:

g NaJ in 100 g H_2O:	10,05	22,97	62,35	72,73	89,21	105,48
mm:	16,5	42,4	142,3	171,2	219,1	262,2

g NaJ in 100 g H_2O:	130,93	204,32	216,50	244,60
mm:	331,9	478,2	496,6	535,6

Auch für andere Temperaturen hat derselbe Forscher eine große Anzahl von Bestimmungen ausgeführt.

Die spezifische Wärme bestimmte Marignac[186]) zwischen 20 und 51° für eine Lösung von 25 Proz. zu 0,7490, von 7,7 Proz. zu 0,9174.

Die elektrische Leitfähigkeit sowie die Dichten von NaJ-Lösungen sind von Kohlrausch[259]) untersucht worden. In der folgenden Zusammenstellung sind die Prozentgehalte der Lösungen, ihre spezifischen Gewichte, die spezifischen und Äquivalent-Leitvermögen enthalten:

P:	5	10	20	30	40
d_4^{18}:	1,0374	1,0803	1,1735	1,2836	1,4127
$\varkappa_{18} \cdot 10^4$:	298	581	1144	1653	2111
Λ:	86,1	81,6	73,1	64,3	55,9

Für verdünntere Lösungen fand Ostwald[244]) bei 25° die Äquivalentleitvermögen bei den Verdünnungen

	32	64	128	256	512	1024 lit.
zu	112,7	116,5	119,7	122,8	125,7	127,0

Die Löslichkeit des Natriumjodids in absolutem Äthylalkohol bestimmte Lobry de Bruyn[260]) bei 22,5° zu 43,1 g, in absolutem Methylalkohol zu 77,7 g in 100 g des Lösungsmittels. Beim Schütteln mit Jod nimmt die Lösung des Salzes davon unter Bildung von Anionen J_3' auf, wie Jakowkin[261]) aus Verteilungsversuchen ableitete. Dawson und Goodson[262]) konnten aus Nitrobenzollösung die Verbindung $NaJ_5 \cdot 2C_6H_5NO_2$ isolieren. Durch die Untersuchungen von Abegg und Hamburger[263]) wurde festgestellt, daß feste Natriumpolyjodide bei 25° nicht existenzfähig sind, d. h. daß die Tension, mit der sie Jod abspalten, bei dieser Temperatur schon größer ist, als die über reinem Jod.

In flüssiger schwefliger Säure ist Jodnatrium mit gelber Farbe leicht löslich. Walden[264]) bestimmte die molekulare Leitfähigkeit der Lösung bei 0° und fand bei den Verdünnungen V:

V:	18,6	37,7	60,0 Liter
Λ:	30,2	32,6	35,1 rez. Ohm.

Zum Vergleich wurden auch die molekularen Leitfähigkeiten in wäßriger Lösung bei 0° gemessen. Hierbei ergaben sich folgende Werte:

V:	16	32	64
Λ:	57,3	58,9	60,2.

Auch das Molekulargewicht des Salzes in flüssigem Schwefeldioxyd hat Walden nach der Methode der Siedepunktserhöhung nach Landsberger untersucht, es ergab sich fast der doppelte Wert des theoretischen, nämlich 265 statt 150. Nach Analogie mit dem Verhalten der Elektrolyte in wäßrigen Lösungen wäre zu erwarten gewesen, daß das gefundene Molekulargewicht kleiner sein würde als das theoretische, da ja die Leitfähigkeit nur durch die Annahme einer Ionisierung zu erklären ist. Aus dem experimentellen Befund geht also hervor, daß außer der Ionisierung noch Assoziation oder Verbindung des Stoffes mit dem Lösungsmittel eine Rolle spielen muß. Hierauf deuten auch die Erscheinungen hin, die im Falle des Kaliumjodids aufgefunden wurden, indem es hier gelang, derartige Verbindungen in festem Zustande zu isolieren. Auch in wäßriger Lösung findet zwischen NaJ und

SO_2 Komplexbildung statt, wie aus der merklichen Löslichkeitserhöhung des Schwefeldioxyds in Wasser auf Zusatz von Jodnatrium hervorgeht (Fox[223]).

Die Ammoniaktension einer normalen Ammoniaklösung mit c Mol NaJ im l bestimmten Abegg und Riesenfeld[219]) bei 25° für die Konzentrationen

c =	0,0	0,5	1	1,5
zu	13,45	13,51	13,58	13,66 mm.

Dutoit und Levier[246]) ermittelten ferner die Leitfähigkeit in Acetonlösung. Die Dissoziationsgrade bei 18° waren höher als bei dem Natriumbromid. Über Leitvermögen in Wasser-Alkoholgemengen siehe Jones und Carroll.[247])

Für das Salzpaar Natriumjodid-Kaliumjodid gilt das gleiche wie für die Chloride und Bromide. Während man früher annahm, daß keine isomorphen Mischungen der beiden Substanzen bestehen, ergab sich aus den Schmelzpunktbestimmungen an Gemischen der Salze, daß die Erstarrungskurven vollkommen stetig verlaufen, mithin Mischbarkeit vorliegt. Dementsprechend sind die Lösungswärmen für die schnell gekühlte Schmelze der beiden Salze in äquimolekularem Verhältnis und für das rein mechanische Gemenge der Jodide durchaus verschieden, nämlich —2634 und —3890 Cal. Bei langsamer Abkühlung tritt auch hier allmähliche Entmischung ein, so daß die Lösungswärmen der Schmelzen je nach der Dauer der Abkühlung schwanken. Folgende Erstarrungspunkte der Schmelzen NaJ + KJ wurden beobachtet:

Mol. Proz. NaJ:	0,00	12,16	24,94	35,64	45,37	50,00
Erstarr.-Temp.:	693	669	639	614	598	591°

Mol. Proz. NaJ:	55,86	65,90'	77,30	89,86	100,00
Erstarr.-Temp:	586	589	607	637	660°

(Kurnakow und Shemtschushni[135]), weitere Literatur siehe S. 226).

Natriumcyanid, NaCN. Mol.-Gew. 49,01. Das Salz entsteht beim Einleiten von Cyanwasserstoff in Natronlauge oder aus Ferrocyannatrium in analoger Weise wie die Kaliumverbindung (s. unter KCN). Es bildet farblose Kristalle, deren wäßrige Lösung infolge hydrolytischer Spaltung entsprechend der geringen Stärke der Blausäure stark alkalisch reagiert. Die in der Lösung vorhandene freie undissoziierte Blausäure ist durch ihren Geruch wahrnehmbar. Für die 0,1 n-Lösung berechnete Walker[265]) aus der Dissoziationskonstante der Blausäure den Hydrolysengrad zu 0,96 Proz.

Für die Darstellung des Natriumcyanids können alle Methoden verwandt werden, welche auch zur Darstellung des technisch ungleich wichtigeren Kaliumcyanids vorgeschlagen wurden. Nach Täuber[266]) kann man zu diesem Zwecke den Stickstoff der Luft verwerten. Schmilzt man wasserfreie Soda mit fein verteilten Eisenfeilspänen an der Luft, so bildet sich in freilich nicht sehr großer Ausbeute das Cyanid. Andere Vorschriften verwenden Ammoniak, wobei als Zwischenprodukt Natriumamid entsteht. Leitet man Ammoniak über Natrium bei etwa 350°, so bildet sich Natriumamid, daß dann weiter durch Erhitzen mit Kohle in Cyanid umgewandelt wird.[267]) Nach Patenten der Gold- und Silberscheideanstalt, vormals Rößler[268]), wird Ammoniak in ein Gemisch von geschmolzenem Cyannatrium, metallischem Natrium und Kohle eingeleitet. Hierbei bildet sich zunächst Natriumcyanamid, $CNNNa_2$, welches dann weiter durch die Kohle in CNNa übergeführt wird.

Während beim Einleiten von Blausäure in wäßrige oder alkoholische Natronlauge das Cyanid wasserfrei gewonnen wird, soll sich nach Joannis[269])

beim Kochen mit 75prozentigem Alkohol das Dihydrat abscheiden, welches bei langsamem Verdunsten über Kalk in gelbliche Kristalle des Monohydrats übergeht. Die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen beträgt nach Berthelot[270]) 22,6, nach Joannis[269]) 23,1 Cal. Die Neutralisation von Blausäure mit Natronlauge in Lösung gibt 2,77—2,9 Cal. Der erhebliche Minderbetrag gegenüber der Neutralisationswärme der starken Säuren (13,7 Cal) zeigt den schwachen Säurecharakter der Blausäure an, die sich erst während der Neutralisation, unter starker Wärmeabsorption, dissoziiert. Die Lösungswärme des anhydrischen Salzes in 100 Molen Wasser beträgt nach Joannis bei 9°—0,5, die des Halbhydrats bei 6°—1,0, die des Dihydrats bei 9°—4,4 Cal.

Natriumsulfocyanid, NaCNS. Mol.-Gew. 81,08. Die Verbindung wird entweder aus Rhodanwasserstoffsäure durch Neutralisation mit Natriumcarbonat oder durch Umsetzung des leicht zugänglichen Rhodanammoniums mit Soda erhalten. Auch durch Schmelzen von Ferrocyankalium mit wasserfreiem Natriumthiosulfat kann es dargestellt werden. Es kristallisiert in sehr zerfließlichen, wasserfreien, rhombischen Tafeln. Die Bildungswärme der Verbindung beträgt nach Joannis 39,2 Cal.

Auch das Rhodanid gibt mit Schwefeldioxyd in wäßriger Lösung Komplexbildung (Fox[223])).

Natriumhydroxyd, NaOH. Mol.-Gew. 40,01. Die Lösung des Hydroxyds[271]) wird erhalten beim Auflösen von metallischem Natrium in Wasser, ferner bei der Elektrolyse von Chlornatriumlösungen (s. unter NaCl) sowie bei der Umsetzung von Natriumcarbonat mit gelöschtem Kalk. Der letztere, Kaustizierung genannte Prozeß ist eines der ältesten chemisch-technischen Verfahren und scheinbar eines der einfachsten. Seine theoretischen Grundlagen sind jedoch erst von Bodländer[271a]) klargelegt worden. Es handelt sich um die umkehrbare Reaktion:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + 2NaOH,$$

deren Gleichgewicht durch die Konstante $K = [OH']^2/[CO_3'']$ gegeben ist. Das Verhältnis $[OH']:[CO_3'']$, d. h. das Verhältnis von Natronlauge zu Natriumcarbonat bestimmt die Ausbeute; diese ist also $= K/[OH']$, d. h. um so größer, je verdünntere Lösungen benutzt werden. Da $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$ am Boden liegen, so gilt, wenn man deren Löslichkeitsprodukte mit L_1 und L_2 bezeichnet: $L_1 = [Ca^{\cdot\cdot}][OH']^2$, $L_2 = [Ca^{\cdot\cdot}]\cdot[CO_3'']$, $L_1/L_2 = [OH']^2/[CO_3''] = K$. Das Gleichgewicht müßte also aus den Löslichkeiten von $Ca(OH)_2$ und $CaCO_3$ zu berechnen sein. In der Praxis liegen aber die Verhältnisse nicht ganz so einfach. Zunächst muß die unvollständige Dissoziation von $Ca(OH)_2$ und die Hydrolyse von $CaCO_3$ berücksichtigt werden (Le Blanc und Novotny[271b])). Ferner ist für das amorph ausfallende $CaCO_3$ eine größere Löslichkeit als für die kristallinische Modifikation anzunehmen. Dazu kommt, daß das ausfallende Calciumcarbonat Natriumcarbonat in Form eines Doppelsalzes mitreißen kann, wobei je nach Temperatur und Konzentration Gaylussit $CaNa_2(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$, Pirssonit $CaNa_2(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ oder wasserfreies Calciumnatriumcarbonat entsteht (Wegscheider und Walter[271c])). Endlich kommt für die Technik außer dem Gleichgewicht auch die Reaktionsgeschwindigkeit in Betracht, die durch hohe Temperatur, Kalküberschuß und gutes Rühren erhöht wird.

Das feste Ätznatron wird aus seinen Lösungen durch völliges Ein-

dampfen in eisernen Gefäßen gewonnen. Es wird gewöhnlich in Stangen gegossen und kommt so in den Handel.

Das Natriumhydroxyd bildet eine weiße, durchscheinende, hygroskopische Masse vom spez. Gewicht 2,130 (Filhol[272]). Es bildet mehrere Hydrate (s. w. u.). Die Dichte des Monohydrats beträgt nach Gerlach[273]) 1,829. Natriumhydroxyd schmilzt bei Rotglut und verdampft bei höherer Temperatur, ohne sich zu zersetzen. An der Luft zerfließt es, wird aber durch Kohlensäureaufnahme wieder fest. Die Bildungswärme des Ätznatrons aus den Elementen beträgt 101,9, in Lösung 111,8 Cal. Bei der Bildung der verdünnten Lösung aus Natriummetall und Wasser werden 44,1 Cal frei (Rengade[274a])). Für die Lösungswärme fand Thomsen in 200 Molen Wasser +9,9, Berthelot[275]) in 135—154 Molen bei 10,5° +9,8 Cal. Für die Verdünnungswärme erhielt Thomsen beim Verdünnen einer Lösung in 3 Molen Wasser auf

5	7	9	20	25	50	100	200	Mole
2,13	2,89	3,1	3,08	3,26	3,1	3,0	2,94	Cal.

Auch Berthelot hat die Verdünnungswärmen bei verschiedenen Konzentrationen in einer größeren Versuchsreihe festgestellt. Die Hydratationswärme bei Bildung des Monohydrats wurde von Berthelot zu 3,25 Cal gefunden. Bei der elektrolytischen Dissoziation der Verbindung tritt Wärmeentwicklung ein, die von Arrhenius[105]) aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei der mittleren Temperatur 35° und der Verdünnung 10 Liter zu 1,292 Cal ermittelt wurde. Für die spezifische Wärme von NaOH fand Blümcke[276]) zwischen 0 und 98° den Wert 0,78.

Löslichkeit in Wasser. Hydrate. Die Gleichgewichtsverhältnisse in dem System Wasser + Natriumhydroxyd sind von Pickering[274]) ein-

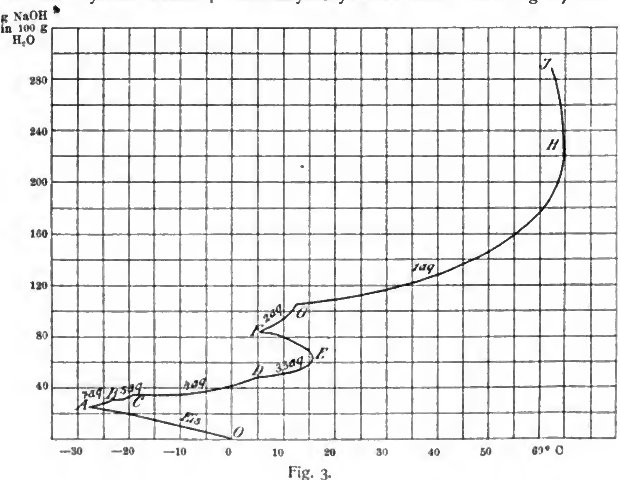


Fig. 3.

gehend untersucht worden (vgl. Fig. 3). Darnach sind folgende Hydrate stabil: bei höherer Temperatur das Monohydrat, das bei 64,3° (Punkt H) zu einer Schmelze gleichen Wassergehaltes schmilzt und bei 12° in das Dihydrat sich umwandelt. Letzteres steht mit dem 3,5-Hydrat ($2NaOH \cdot 7H_2O$) bei 5° im Gleichgewicht. Die Kurve für das 3,5-Hydrat geht durch ein Maximum bei etwa 15,5° (kongruenter Schmelzpunkt E; Lösung und Kristall haben hier gleiche Zusammensetzung) und schneidet die Kurve des Tetrahydrats ebenfalls bei 5°, so daß bei dieser Temperatur je nach der Konzentration das 3,5-Hydrat entweder mit dem Dihydrat oder dem Tetrahydrat im Gleichgewichte sich befindet. Das Tetrahydrat ist dann stabil bis —17,7°, wo das Pentahydrat auftritt. Letzteres geht bei —24° noch in ein Heptahydrat über, dieses endlich bildet mit Eis eine eutektische Mischung bei —28°. Die von Pickering gefundenen Löslichkeiten (g NaOH in 100 g H_2O) sind:

Temp.:	—28°	—24°	—17,7°	0°	+5°	+10°	15,5°	5°	12°
Lösl.:	23,5	28,5	32,5	42	47,5*)	51,5	63,53	83,5**)	103
20°	30°	40°	50°	60°	64,3°	61,8°	80°	110°	192°
109	119	129	145	174	222,3	288	313	365	521.

Bei 64,3° liegt der Schmelzpunkt für das Monohydrat, die weiteren Zahlen beziehen sich wahrscheinlich auf das Anhydrid als Bodenkörper. Außer den erwähnten stabilen sind auch noch labile Hydrate beschrieben. Für die Dichten der wäßrigen Lösungen fand Pickering bei 15° (Auszug):

% NaOH	1	2	3	4	5	10	15
d^{15}_4	1,0106	1,0219	1,0331	1,0443	1,0555	1,1111	1,1665
% NaOH	20	25	30	35	40	45	50
d^{15}_4	1,2219	1,2771	1,3312	1,3838	1,4343	1,4828	1,5303

Die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur hat Forch[277]) studiert.

Die Dampfspannungsverminderung des Wassers durch Natriumhydroxyd bei 0° hat Dieterici[175]) gemessen. Folgende Tensionen ergaben sich:

g/100 g H_2O	5,420	11,78	20,50	27,24	35,18	47,44	59,60
mm	4,429	4,144	3,598	3,118	2,516	1,624	1,027

Bei 100° fand Tammann[177]) folgende Erniedrigungen:

g/100 g H_2O	1,75	2,99	7,79	12,18	14,34	22,40	23,27
mm	10,2	17,5	47,2	78,7	94,5	158,6	180,5
g/100 g H_2O	27,92	32,66	38,98	46,05	57,87	74,80	
mm	206,3	248,8	306,3	363,8	452,4	543,0	

Gerlach[178]) bestimmte die Siedetemperaturen (t) von Lösungen verschiedenen Gehalts (c = g NaOH in 100 g H_2O) in folgender Weise:

c	17	30	41	51	60,1	70,1	81,1	93,5	106,5	120,4
t	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150°
c	150,8	187,0	230	281,7	345	425,5	526,3	645,2	800	
t	160	170	180	190	200	210	220	230	240°	
c	1000	1333	1739	2353	3571	6452	10526	22222	∞	
t	250	260	270	280	290	300	305	310	314°	

Die Gefrierpunktserniedrigungen t wäßriger Natronlaugen vom Gehalte c g in 100 g H_2O = C Mol/1000 g H_2O wurden von Loomis[278]) ermittelt (Δ = ber. mol. Erniedrigung):

*) Bodenkörper 4- u. 3,5-Hydrat.
**) „ 3,5 „ 2- „

c	0,08022	0,2005	0,4009	0,8013
t	—0,0691	—0,1727	—0,3414	—0,6814°
C	0,02002	0,05005	0,1001	0,2000
Δ	3,45	3,45	3,41	3,407°

Die elektrische Leitfähigkeit von Natronlauge wurde von Kohlrausch[259]) bei 18° gemessen:

% Gehalt	2,5	5	10	15	20	25	30	35	40	42
Λ	169,6	149,3	112,4	79,0	53,4	34,0	20,18	12,40	8,08	6,95

Für die Normallösung fand Loomis bei 18° die Äquivalentleitfähigkeit 155,0 rez. Ohm. Foster[279]) hat verdünnte Lösungen untersucht:

Mol/lit	0,002	0,006	0,01	0,03	0,05	0,1	0,5	1,0
Λ	204,5	204,2	203,4	201,2	199,0	195,4	174,1	157,0
α	94,1	94,0	93,5	92,5	91,5	89,9	80,1	72,2

In der letzten Reihe sind die Dissoziationsgrade α unter der Annahme berechnet, daß für NaOH bei 18° Λ_∞ $43{,}5 + 174 = 217{,}5$ beträgt, wobei allerdings der Wert für die Beweglichkeit des Hydroxylions mit einiger Unsicherheit behaftet ist. Jedenfalls ergibt sich, daß NaOH in normaler Lösung zu mehr als 70 Proz., in 0,1 n-Lösung bereits zu annähernd 90 Proz. in Ionen gespalten ist. Die dadurch bedingte hohe Konzentration an Hydroxylionen macht Natronlauge neben Kalilauge zum typischen Vertreter der starken Basen. Die charakteristischen Eigenschaften der starken Basen, z. B. die Fähigkeit, Schwermetallsalzen „die Säure zu entreißen" unter Fällung von Metallhydroxyden, sind unmittelbar nur Eigenschaften des Hydroxylions; mittelbar aber sind sie auf die starke Elektroaffinität der Alkalimetalle zurückzuführen. Denn nur durch die außerordentliche Ionisierungstendenz der Alkalimetalle kommt die hohe Löslichkeit und Dissoziation der Alkalien und damit der große OH'-Gehalt der Alkalilaugen zustande.

Drückt man die Leitfähigkeit von Natronlauge bei der Temperatur t durch den bei 0° gefundenen Wert mit Hilfe der Formel $\varkappa_t = \varkappa_0 (1 + ct + c' t^2)$ aus, so ergeben sich für die angegebenen Prozentgehalte folgende Werte der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit (Kohlrausch):

Proz.	2,61	42,7
$\varkappa_0 \cdot 10^4$	256	639
$c \cdot 10^4$	298	889
$c' \cdot 10^6$	9	4467

Die Zahlen gelten für Temperaturen von 0 bis 40°. Bei tieferen Temperaturen von 0° bis —34° fand Kunz[280]):

Proz.	27,11	32,70
$\varkappa_0 \cdot 10^4$	1031	682
$c \cdot 10^4$	416	544
$c' \cdot 10^6$	398	640

Die Überführungszahl des Anions gibt Bein[281]) bei 25° für die Konzentration 0,04 Mol/lit. zu 0,799 an.

Die Brechungsexponenten von Natronlauge hat v. d. Willigen[282]) bei 21,6° für verschiedene Spektrallinien ermittelt. Für die D-Linie ergab sich:

% Gehalt p	34,74	18,5	11,45
$(n - n_0)/p$	0,0023428	0,0025697	0,0026856

Le Blanc[283]) fand bei 20°:

p	8,73	3,67
$(n - n_0)/p$	0,0026600	0,0027700

Die spezifische Zähigkeit beträgt nach Kanitz[284]) bei 25° für die Konzentrationen

1	0,5	0,25	0,125 Mol/lit.
1,2355	1,1087	1,0560	1,0302,

wenn die spezifische Zähigkeit des Wassers bei der gleichen Temperatur gleich 1 gesetzt wird. Der Diffusionskoeffizient wurde von Thovert[285]) bei 12° für die Konzentrationen

	3,9	0,9	0,1	0,02 Mol/lit
zu	0,985	1,045	1,11	1,12

ermittelt.

Die Löslichkeit von Gasen in NaOH-Lösungen ist mehrfach untersucht worden. So fand Geffcken[215]) für die Löslichkeit von Wasserstoff bei 25° in Natronlauge die Werte (n = Mol NaOH, l = Liter H_2 in 1 Liter Lösung):

n	0,543	0,571	0,962	0,974	1,059
l	0,01632	0,01608	0,01442	0,01409	0,01372
n	1,137	1,850	3,400	3,430	4,687
l	0,01348	0,01018	0,00648	0,00639	0,00483

Für Sauerstoff ergab sich bei den Temperaturen 15 und 25°:

n	0,559	0,601	1,033	1,059	2,077	2,089
l_{25}	0,02434	0,02424	0,02020	0,01991	0,01295	0,01272
l_{15}	0,02777	0,02784	0,02291	0,02262	0,01479	0,01456

Die Änderung des Teildrucks von Ammoniak in Wasser auf Zusatz von Natriumhydroxyd ist von Konowaloff[221]) bei 60° gemessen worden.

Auch in Alkohol ist Natriumhydroxyd verhältnismäßig leicht löslich.

Die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd hat Sacher[286]) zwischen 385 und 563° bestimmt. Bei 390° konnten zwei Punkte für Entladungen an der Kathode bei 1,16 und 2,06 Volt beobachtet werden, welche den Zersetzungsspannungen für das Wasserstoff- und Natriumion entsprechen dürften. Bei höheren Temperaturen, also zunehmender Entwässerung, wird der niedrigere Punkt unschärfer. Man könnte hieraus schließen, daß bei höheren Temperaturen nur die Ionen $Na^{\cdot}$ und OH' vorhanden sind. An der Anode waren ebenfalls zwei Punkte zu bemerken bei 0,11 und 1,34 Volt; jedoch ist nur der höhere scharf, der der Entladung der Hydroxylionen entsprechen dürfte.

Natriumoxyd, Na_2O. Mol.-Gew. 62,00. Eine früher als Natriumsuboxyd beschriebene Substanz, die bei der Oxydation von Natrium bei ungenügender Sauerstoffzufuhr sich bilden sollte, dürfte wohl nur als ein Gemisch von Natriumoxyd mit metallischem Natrium oder als eine feste Lösung der beiden Komponenten aufzufassen sein. Mit Sicherheit sind dagegen die beiden Oxyde Natriumoxyd Na_2O und das Superoxyd Na_2O_2 bekannt. Das Oxyd entsteht neben Superoxyd bei der Verbrennung von metallischem Natrium an trockener Luft oder beim Erhitzen von Hydroxyd mit der äquivalenten Menge Natrium: $2NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2$, ferner aus Natriumsuperoxyd und metallischem Natrium.[287])

Die Verbindung bildet eine weiße Masse, deren Schmelzpunkt bei heller Rotglut erreicht wird und deren Dichte nach Beketoff[288]) 2,314, nach Rengade[287]) 2,27 beträgt. Sie ist stark hygroskopisch. Die Verbindung mit Wasser erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Nach Rengade[274a]) werden hierbei 56,5 Cal frei. Die Bildungswärme aus den Elementen berechnet sich hieraus zu 100,7 Cal. Genauer untersucht ist das

Natriumsuperoxyd, Na_2O_2. Mol.-Gew. 78,00. Dieses entsteht beim Verbrennen des Metalls. Man stellt es am besten in der Weise dar, daß man metallisches Natrium in einer eisernen Röhre auf etwa 300° erwärmt und einen Strom trockener, CO_2-freier Luft darüber streichen läßt (Castner[292])). Die Verbindung ist in reinem Zustande gelblich und zersetzt sich beim Erhitzen nicht. Sie ähnelt in ihrem Verhalten dem Wasserstoffperoxyd und ist sehr reaktionsfähig, indem sie je nach den Bedingungen stark oxydierend oder auch reduzierend[293]) wirken kann. Letzteres ist z. B. der Fall bei der Einwirkung auf Gold-, Silber- und Quecksilbersalze. Hierbei entweicht Sauerstoffgas, ähnlich wie im Falle des Wasserstoffperoxyds. Silber wird stark angegriffen, ebenso Zinn und Blei. Kohlenoxyd und -dioxyd, Stickstoffoxyd und -dioxyd werden unter Bildung von Carbonat und Nitrat aufgenommen. Mit Kohle oder Erdalkalicarbiden reagiert die Substanz unter Bildung von metallischem Natrium (Bamberger[24])). Mit Ammoniak bildet sich Stickstoff nach der Gleichung: $2NH_3 + 3Na_2O_2 = N_2 + 6NaOH$. Mit feuchten organischen Stoffen reagiert es sehr heftig, vielfach unter Feuererscheinung und Explosion.

An feuchter Luft zerfließt das Natriumsuperoxyd nicht.[294]) In Wasser ist es unter Sauerstoffentwicklung löslich.[295]) Anscheinend tritt zunächst folgende Reaktion ein: $Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaOH$ (Schönbein[296])). Infolge der erheblichen Wärmeentwicklung hierbei tritt sogleich teilweiser Zerfall des entstehenden Wasserstoffperoxyds unter O-Entwicklung ein. Die Zersetzung wird um so mehr vermieden werden, je weniger stark die lokale Erhitzung ist. Die angeführte Umsetzung zwischen Natriumsuperoxyd und Wasser ist aber umkehrbar, so daß auch Wasserstoffperoxyd mit Natronlauge unter Bildung von Natriumsuperoxyd sich umsetzt. Diese Reaktion ist von Calvert[297]) eingehend untersucht worden. Hierbei ergab sich, daß eine Lösung von Hydroperoxyd in Natronlauge Salze enthält, die zum großen Teil hydrolysiert sind. Durch einen Überschuß von H_2O_2 konnte die Hydrolyse zurückgedrängt werden. In der Lösung konnten Salze des Anions O_2' nachgewiesen werden. Bei der Zurückdrängung der Hydrolyse durch OH' bilden sich dagegen, wie aus den Gefrierpunktsmessungen hervorging, Anionen der Form O_2'', so daß eine stark alkalische Lösung von H_2O_2 die Ionen des Natriumsuperoxyds $Na^{\cdot}$ und O_2'' enthält.

In kohlendioxydfreier Luft bildet die Verbindung das Hydrat $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ (Schöne[295])), weiße Kristalle, die sich in Wasser leicht ohne Sauerstoffentwicklung lösen[298]) und in Wasser von 0° schwerer löslich sind. Sie kristallisieren bei dieser Temperatur in weißen Blättchen, die wie Borsäurekristalle aussehen. Die Lösung kann zur Herstellung von hochprozentigem Wasserstoffperoxyd dienen. Bei 30—40° beginnt die Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung, bei 100° ist sie vollständig (Jaubert[294])). Beim Stehen über Schwefelsäure verliert das Oktohydrat 6 Molekeln Wasser und geht in ein Dihydrat über, welches nach Schöne[295]) auch durch Zusatz des $1\frac{1}{2}$- bis 2fachen Volumens abso-

luten Alkohols zu der Mischung von Natronlauge und Wasserstoffperoxyd entsteht. Von Schöne ist ferner ein Tetrahydrat beschrieben.

Die Bildungswärme von Na_2O_2 ist von de Forcrand[299]) aus der Lösungswärme in Salzsäure zu 119,8 Cal berechnet worden.

Das Natriumsuperoxyd findet als Oxydationsmittel, zum Teil als Ersatz für Wasserstoffperoxyd, in neuerer Zeit vielfache Anwendung, zumal in der Analyse. Auch für hygienische Zwecke (Reinigung von Luft und Wasser) ist es vorgeschlagen worden.

Natriumsulfid, Na_2S. Mol.-Gew. 78,07. Das Natriummonosulfid bildet sich durch direkte Vereinigung der beiden Elemente. Technisch wird es durch Reduktion von Natriumsulfat mit Kohle dargestellt. Auch beim Überleiten von Schwefelwasserstoff über Ätznatron tritt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Bildung von Sulfid ein. Hugot[300]) stellte es in der Weise dar, daß er Natrium in flüssigem Ammoniak löste und die berechnete Menge Schwefel hinzugab. Das Metall muß etwas im Überschuß sein, da sonst Polysulfide entstehen. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks hinterbleibt das Sulfid. In Lösung wird es nach Helbig[301]) aus den Rückständen der Sodafabrikation gewonnen.

Aus der Lösung kristallisiert ein Hydrat mit 9 Molekeln Kristallwasser in quadratischen Prismen und Oktaedern. Böttger[302]) hat ferner ein Pentahydrat beschrieben, welches beim Vermischen gleicher Volume alkoholischer Ätznatronlösungen, deren eine mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, sich in feinen Prismen abscheidet. Nach Sabatier[303]) soll beim Stehen des 9-Hydrats über Schwefelsäure ein 4,5-Hydrat entstehen.

Genauer sind die Hydrate des Natriumsulfids, ihre Existenzbedingungen, Umwandlungen und Löslichkeiten von Parravano und Fornaini[303a]) untersucht worden. Danach ist das 9-Hydrat $Na_2S \cdot 9H_2O$ vom kryohydratischen Punkt (-10^0) bis zu $48,9^0$ beständig; seine Löslichkeit beträgt (g Na_2S in 100 g Lösung):

Temp.	-10^0	$+10^0$	15^0	18^0	22^0	28^0	32^0	37^0	45^0
Lösl.	9,3	13,4	14,4	15,3	16,2	17,7	19,1	21,0	24,2

Bei 48^0 schneidet die Löslichkeitskurve diejenige des 6-Hydrats, doch wandelt sich das 9-Hydrat nicht in dieses um, sondern es bildet sich bei $48,9^0$ ein $5^1/_2$-Hydrat $2Na_2S \cdot 11H_2O$, das bis $91,5^0$, dem Umwandlungspunkte 6-Hydrat $\rightleftarrows$ $5^1/_2$-Hydrat, metastabil und daher löslicher als das 6-Hydrat ist:

Temp.:	50^0	60^0	70^0	80^0	90^0
Lösl. d. 6-Hydr.:	26,7	28,1	30,2	33,0	36,4
Lösl. d. $5^1/_2$-Hydr.:	28,5	29,9	31,4	34,0	37,2

Das stabile Gebiet des $5^1/_2$-Hydrats reicht nur von $91,5^0$ bis 94^0, da es sich bei 94^0 in das 5-Hydrat, $Na_2S \cdot 5H_2O$, umwandelt.

Die Dichte der wasserfreien Verbindung wurde von Filhol[272]) zu 2,471 ermittelt.

Die Bildungswärme des anhydrischen Salzes hat Sabatier[304]) zu 88,2 Cal bei der Bildung aus den Elementen bestimmt. Die Hydratationswärme bei der Bildung des 9-Hydrats aus der wasserfreien Verbindung beträgt 31,72 Cal. Die Bildungswärme bei der Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und Natronlauge in Lösung wird von Thomsen zu +7,80 Cal angegeben.

Die Lösung des Sulfids in Wasser reagiert infolge hydrolytischer Spaltung entsprechend der kleinen Dissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs stark alkalisch. Küster und Heberlein[305]) haben die Konzentration der Hydroxylionen in $^1/_{10}$-normaler Lösung gemessen, indem sie nach Kölichen[306]) die Geschwindigkeit der Volumenzunahme bei der Spaltung von Diacetonalkohol, die der Menge der vorhandenen OH'-Ionen proportional ist, bestimmten. Hierbei ergab sich ein Hydrolysengrad von 86,4 Proz. Dementsprechend zeigt die Lösung einen erheblichen Partialdruck von undissoziiertem Schwefelwasserstoff. Wie aus besonderen Versuchen hervorging, nimmt daher auch die Löslichkeit des Gases in Natronlauge mit steigender Temperatur ab. Nach Knox[307]) ist jedoch der von Küster angenommene Hydrolysengrad noch zu niedrig, so daß eine verdünnte Lösung von Na_2S praktisch als eine Mischung äquivalenter Mengen von NaSH- und NaOH-Lösung angesehen werden kann.

Die wäßrige Lösung oxydiert sich an der Luft unter Bildung von Thiosulfat. Bei der elektrolytischen Oxydation tritt Bildung von Natriumsulfat ein. Die Lösung vermag Schwefel unter Bildung von Polysulfiden aufzunehmen.

Abegg und Riesenfeld[219]) bestimmten den NH_3-Druck von n-Ammoniak in Lösungen von Natriumsulfid. Hierbei fand sich bei einem Gehalt der Lösung von 0,5 Mol Na_2S die Ammoniaktension 15,18, von 1 Mol 16,94, von 1,5 Mol 18,55 mm, während die Tension der reinen NH_3-Lösung 13,45 mm beträgt. Die Löslichkeit des NH_3 wird also nahezu linear zu der Na_2S-Konzentration verringert.

Für das spez. Gew. der wäßrigen Na_2S-Lösungen d_4^{18}, die spezifische ($\varkappa_{18}$) und äquivalente (Λ_{18}) Leitfähigkeit bei 18° und den Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens gibt Bock[308]) folgende Zahlen:

%	Grammäquival./l	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	Λ_{18}	a
2,02	0,529	1,0212	612	115,7	0,0206
5,03	1,359	1,0557	1321	97,2	0,0213
9,64	2,736	1,1102	2017	73,7	0,0226
14,02	4,163	1,1583	2359	56,7	0,0247
16,12	4,873	1,1810	2243	46,0	0,0268
18,15	5,647	1,2158	2184	38,7	0,0295

Indessen ist für die Deutung der Leitfähigkeitswerte die oben erwähnte hydrolytische Spaltung zu berücksichtigen.

Die Gefrierpunktserniedrigung der n-Lösung bestimmte Küster zu —3,571°. [305])

Natriumsulfhydrat, NaSH. Mol.-Gew. 56,08. Nach Sabatier[304]) wird eine Lösung von Natriumsulfid mit Schwefelwasserstoff gesättigt und in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre eingedampft. Die Lösung entsteht einfacher direkt durch Sättigen von Natronlauge mit H_2S. Von Hydraten sind eine Verbindung mit 2 und eine mit 3 Molekeln Wasser beschrieben.[309]) Der Hydrolysengrad der n/10-Lösung bei 25° berechnet sich aus der Dissoziationskonstante von H_2S zu 0,12 Proz. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt 55,7 Cal (Sabatier); für die gelöste Substanz bestimmte sie Thomsen[310]) zu 60,45 Cal, Berthelot[311]) zu 60,7 Cal. Die Lösungswärme der wasserfreien Verbindung bestimmte Sabatier zu +4,4, die des Dihydrats zu —1,5 Cal bei 17,5°. Die Hydratationswärme bei der Bildung des Dihydrats ergibt sich daraus zu 5,9 Cal.

Natriumpolysulfide. Natriumdisulfid, Na_2S_2, entsteht nach Bött-

ger[312]) durch Auflösen der berechneten Menge Schwefel in Monosulfidlösung. Aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten schwefelgelbe Kristalle des Pentahydrats ab. Die Wärmetönung bei der Darstellung der Verbindung in Lösung hat Sabatier[313]) zu 104,6 Cal bestimmt. Den Hydrolysengrad fanden Küster und Heberlein[305]) in der $^1/_{10}$-normalen Lösung nach der beim Monosulfid beschriebenen Methode zu 64,6 Proz., die Gefrierpunktserniedrigung der n/1-Lösung zu —3,016°.

Das Trisulfid bildet sich nach Locke und Anstell[314]) aus den Komponenten in siedendem Toluol. Böttger[246]) erhielt in analoger Weise wie beim Disulfid goldgelbe Kristalle des Trihydrats der Verbindung. Der Hydrolysengrad der n/10-Lösung beträgt 37,6 Proz. nach Küster und Heberlein[305]), die Gefrierpunktserniedrigung der n/1-Lösung —2,688°, die Bildungswärme aus den Elementen nach Sabatier[307]) für die gelöste Substanz 106,4 Cal.

Das Natriumtetrasulfid, Na_2S_4, entsteht nach Sabatier, wenn man Schwefelnatrium mit einem Überschuß von Schwefel im Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffstrome erhitzt. Schöne[295]) beschreibt ein Hexa-, Böttger[302]) ein Oktohydrat. Die wasserfreie Verbindung bildet durchsichtige rote Kristalle, während das Hexahydrat hellgelb gefärbt ist. Der Hydrolysengrad beträgt 11,8 Proz.[305]), die Bildungswärme 98,4 Cal[313]), die Gefrierpunktsdepression in n/1-Lösung —2,421°.

Das Pentasulfid, Na_2S_5, bildet sich nach Hugot[300]) beim Behandeln der Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak mit überschüssigem Schwefel. Jedoch ist die Trennung von dem Schwefel in diesem Falle schwierig, da auch das Pentasulfid in flüssigem Ammoniak löslich ist. Schöne beschreibt ein Hexahydrat der Verbindung, Böttger ein Oktohydrat, das in dunkelorangegelben Kristallen sich abscheidet und noch etwas Schwefel aufzunehmen vermag. Küster und Heberlein fanden, daß Natriummonosulfid Schwefel bis zum Verhältnis $Na_2S_{5,24}$ aufnehmen kann. Der Hydrolysengrad beträgt für diese Lösung nur noch 5,7 Proz.

Gleichgewichte zwischen Schwefelnatrium und Schwefel. Konstitution der Polysulfide. Es ist das Verdienst von Küster[315]), in das Chaos von einzelnen sich häufig widersprechenden Angaben über die Sulfide des Natriums in systematischer Untersuchung auf Grund der Prinzipien der modernen Chemie Licht gebracht zu haben. Die interessanten Ergebnisse dieser Untersuchungen werden beim Schwefel näher besprochen. Hervorgehoben sei an dieser Stelle nur, daß die Polysulfide aufzufassen sind als Salze komplexer Schwefel-Schwefelwasserstoffsäuren und daß neben dem Monosulfid das Tetrasulfid die stabilste Verbindung der Reihe darstellt.

Natriumselenid. Nach Hugot[316]) bildet sich das Natriumselenid Na_2Se, wenn man die Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak mit so viel Selen versetzt, daß Natrium im Überschuß vorhanden ist. Das gebildete Selenid ist im Ammoniak unlöslich. Von Hydraten sind Verbindungen mit 4,5, 9[317]), 10[318]) und 16 Molekeln Wasser beschrieben. Nach Fabre[317]) beträgt die Bildungswärme der wasserfreien Verbindung 59,7 Cal, die Hydratationswärme bei Bildung des 16-Hydrats 40,62, die Lösungswärme der wasserfreien Verbindung in 789—2587 Molen Wasser bei 14° + 18,6, des 4,5-Hydrats in 1030—2125 Molen Wasser bei 13° —7,9, des 9-Hydrats in 723 bis 1352 Molen Wasser bei 12° —10,6, des 16-Hydrats endlich in 1476—3572 Molen Wasser bei 14° —22,0 Cal. In wäßriger Lösung ist das Selenid stark

hydrolysiert und daher als NaSeH + NaOH aufzufassen. Die Lösung rötet sich an der Luft rasch unter Abscheidung von Selen.

Verwendet man nach Hugot[316]) bei der Synthese in flüssigem Ammoniak einen Überschuß von Selen, so scheidet sich das Tetraselenid Na_2Se_4 ab. Die ganze Reihe der existierenden Natriumselenide hat Mathewson[316a]) durch thermische Analyse festgestellt, indem er die Erstarrungskurven von Schmelzen der beiden Elemente aufnahm. Während der Schmelzpunkt von Na_2Se über 875° liegt, kristallisieren aus Schmelzen geeigneter Zusammensetzung bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (500° bis 250°) die Polyselenide Na_2Se_2, Na_2Se_3, Na_2Se_4 und Na_2Se_6. Die Reguli sind etwas dunkler als graues Selen, zersetzen sich langsam an der Luft und lösen sich leicht in Wasser zu roten Lösungen.

Messinger[319]) hat durch Kochen von Selen mit Natriumhydrosulfidlösung unter Durchleiten eines raschen Wasserstoffstromes ein Natriumsulfodiselenid Na_2SSe_2 erhalten, welches als Pentahydrat aus der dunkelroten Lösung auskristallisiert. Die Verbindung, die dem Trisulfid entspricht, gibt mit Säuren Fällung von Selen und Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Aus diesem Grunde hält Messinger die Konstitutionsformel $Na_2 = S\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Se}{\diagdown Se}$, die der Auffassung von Küster betreffs des Trisulfids entspricht, für wahrscheinlich.

In ganz analoger Weise wie die Selenide hat Hugot durch Einwirkung von Tellur auf die Lösung von Natrium in Ammoniak die **Telluride** Na_2Te und Na_2Te_3 gewonnen.

Von Verbindungen des Stickstoffs mit dem Natrium entsteht das **Nitrid** NNa_3 bei der dunklen elektrischen Entladung in Stickstoff bei Gegenwart von metallischem Natrium.[320]) Bei der Berührung mit Wasser entwickelt es stürmisch Ammoniak.

Das **Natriumazid,** NaN_3, das Salz der Stickstoffwasserstoffsäure, entsteht bei der Neutralisation der Säure mit Natronlauge[321]) oder aus Natriumamid und Stickoxydul[322]) nach der Gleichung $NaNH_2 + O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N}{\diagdown N} = NaN\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N}{\diagdown N} + H_2O$.

Es bildet in festem Zustande farblose Kristalle, die nach Rosenbusch[323]) einachsig sind und in hohem Maße positive Doppelbrechung aufweisen. Das Salz schmilzt ohne Zersetzung und verpufft erst bei hoher Temperatur. Infolge hydrolytischer Spaltung reagiert es in wäßriger Lösung schwach alkalisch. Die Löslichkeit beträgt in absolutem Alkohol von 16° 0,3153 g, in Wasser von 10° 40,16 g, von 15,2° 40,7 g, von 17° 41,7 g auf 100 g des Lösungsmittels.

Natriumamid, $NaNH_2$, bildet sich aus Natrium und flüssigem Ammoniak (s. bei Natriumammonium) oder beim Einleiten des Gases in das geschmolzene Metall[324]) oder eine Legierung desselben z. B. mit Blei.[325]) In reinem Zustande bildet es eine weiße Masse, die bei 155° schmilzt und bei 400° zu sublimieren beginnt. An der Luft bei 500°, im Vakuum bei niedrigerer Temperatur, zersetzt sich die Verbindung unter Entwicklung von Stickstoff und Wasserstoff. Im Rückstande befindet sich neben metallischem Natrium auch Nitrid Na_3N.

Das Natriumamid ist außerordentlich reaktionsfähig. Besonders wichtig ist die Bildung von **Natriumcyanamid**[326]), Na_2NNC, bei der Einwirkung

organischer Verbindungen, z. B. Acetylen. Das Natriumcyanamid findet zur Gewinnung von Cyannatrium (s. NaCN) weitgehende Verwendung. In neuerer Zeit hat das Natriumamid auch für organische Synthesen, insbesondere zur Indigofabrikation, große Bedeutung erlangt.

Als **„Natriumammonium"** wurden bisher die Produkte aufgefaßt, die bei der Vereinigung von Natrium mit Ammoniak entstehen. Beim Überleiten von Ammoniak über Natrium (das gleiche gilt für die übrigen Alkalimetalle und die Elemente Calcium, Strontium und Barium) tritt zunächst ein indigoblauer, bald rot werdender Überzug auf. Bald darauf verflüssigt sich die Masse zu einer zunächst dunkelkupferroten, bei weiterer Verdünnung mit Ammoniak intensiv dunkelblauen Flüssigkeit. Gibt man dem flüssigen Ammoniak durch Erhöhung der Temperatur oder Verminderung des Druckes in der Gasphase Gelegenheit zu verdampfen, so tritt Abscheidung von kupferroten kristallinischen Massen an der Oberfläche der Flüssigkeit ein. Nach Verdunsten des gesamten flüssigen Ammoniaks geben auch diese roten Verbindungen, die am Rande des Gefäßes stark emporkriechen, ebenfalls Ammoniak ab und als Rückstand bleibt das ursprüngliche Metall in kristallinischer Form. Namentlich Joannis[327]), der diese Verhältnisse beim Natrium und Kalium untersuchte, faßte die abgeschiedene feste Phase als Verbindung von Ammoniak mit dem betreffenden Metall auf und schrieb ihr die Formel z. B. $NaNH_3$ zu. Hervorzuheben ist, daß der Dampfdruck der festen Phase stets genau den gleichen Wert aufwies wie die darüber stehende gesättigte Lösung, ferner daß sich die Lösungen beim Hindurchleiten des elektrischen Stromes als Leiter erster Klasse erwiesen. Eine scharfe Grenze bei der Verdampfung des Ammoniaks aus der flüssigen und festen Phase war nicht aufzufinden. Aus der Erniedrigung der Dampfspannung von flüssigem Ammoniak durch Zusatz bekannter Mengen Natrium hat Joannis[328]) die Molekulargröße seiner Verbindung zu $(NaNH_3)_2$ angenommen. Die Lösungswärme von Natrium in flüssigem Ammoniak ergab sich zu +0,75 Cal.

Demgegenüber haben Ruff und Geisel[329]) den Beweis erbracht, daß es sich in diesem Falle nicht um chemische Verbindungen, sondern nur um rein physikalische Auflösungen des Metalls in der Flüssigkeit handelt. Es gelang nämlich direkt unter den geeigneten Versuchsbedingungen, die gesättigte Lösung von dem Bodenkörper bei —80° abzupressen. Hierbei blieb stets das Metall in reinem Zustande zurück. Beim Durchschneiden wies es silberweißen Glanz auf und zeigte nur oberflächlich noch die rote Färbung von etwas anhängender Lösung. Nunmehr wurde die Löslichkeit des Natriums in flüssigem Ammoniak festgestellt und der Bodenkörper bei allen Versuchen auf seine Zusammensetzung untersucht. Es zeigte sich, daß stets nur reines Natrium als feste Phase auftrat. 1 Grammatom Natrium löst sich bei der Temperatur t in n-Molen NH_3:

t	+22°	0°	—30°	—50°	—70°	—105°
n	6,14	5,87	5,52	5,39	5,20	4,98

In den rotgefärbten Flüssigkeiten liegen also Lösungen des Natriums in flüssigem Ammoniak vor, die sich jedoch wie Leiter erster Klasse verhalten. Es wäre interessant, derartige Metallösungen mit kolloiden Metallösungen, wie sie ja auch für die Alkalimetalle inzwischen in organischen Lösungsmitteln erhalten wurden, in bezug auf Ausfällbarkeit, Ultramikroskopie und auf ihr Verhalten gegen den elektrischen Strom zu untersuchen. Vgl. auch Band III, 3, S. 80.

Aus den von Joannis studierten Dampfdruckerniedrigungen des Lösungsmittels läßt sich unter der Annahme, daß es sich um Lösungen handelt, ableiten, daß das Molekulargewicht des Natriums und Kaliums in diesen Lösungen der Formel Na_2 und K_2 entspricht, somit die bisherige Annahme von der Einatomigkeit[52]) aller Metalle widerlegt wäre (Ruff und Geisel).

Beim Stehen in Zimmertemperatur tritt eine allmähliche Umsetzung des Metalls mit dem Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Amid ein: $2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$.[330]) Diese Reaktion kann durch Temperaturerhöhung oder katalytisch, z. B. durch Platinasbest, beschleunigt werden. In letzterem Falle ist die Zersetzung selbst bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes von Ammoniak (—78°) in kurzer Zeit vollständig.

Natriumphosphid entsteht nach Hugot[331]) beim Überleiten von Ammoniak über ein Gemisch von Natrium und rotem Phosphor bei tiefer Temperatur. Die Verbindung bleibt nach dem Erwärmen auf 180° zur Verjagung des Ammoniaks als rotbraune amorphe Masse zurück. Bei Verwendung eines Überschusses von Natrium bilden sich neben Natriumamid gelbliche Kristalle von der Zusammensetzung $P_2H_3Na_3$, die mit Wasser und Säuren unter Phosphorwasserstoffentwicklung und Bildung von Natronlauge oder den betreffenden Salzen des Natriums sich umsetzen: $Na_3P_2H_3 + 3H_2O = 3NaOH + 2PH_3$.

Das Natriumdihydrophosphid, NaH_2P, wird nach Joannis[332]) durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in die Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks bei 65° hinterbleibt die Verbindung als weiße Masse, die stets etwas Trinatriumphosphid, Na_3P, enthält. Beim Behandeln mit Wasser wird Phosphorwasserstoff entwickelt.

Natriumarsenid, Na_3As, wird nach Hugot[333]) in einer Verbindung mit Ammoniak als $Na_3As \cdot NH_3$ in analoger Weise wie die Verbindungen mit S, Se, Te, P aus der Lösung von Natrium in Ammoniak bei Gegenwart von Arsen erhalten. Es ist gleichgültig, welcher Stoff im Überschuß zugegen ist, da stets nur das eine Produkt entsteht. Es bildet eine in flüssigem Ammoniak nicht sehr lösliche ziegelrote Masse.

Natriumcarbid, Na_2C_2. Bei der Einwirkung von Acetylen auf metallisches Natrium bei höherer Temperatur (Schmelzpunkt des Natriums bis 180°) (Matignon[334])) oder auf Natriumhydrid bei niedriger Temperatur (Moissan[335])) oder auch auf die Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak bildet sich das Mononatriumsalz des Acetylens $NaHC_2$, dessen Formel aber nach Moissan besser verdoppelt und als $C_2Na_2 \cdot C_2H_2$ aufgefaßt wird, da die Verbindung beim Erwärmen im Vakuum (Moissan) oder auf 220° im Wasserstoffstrom (Matignon) sich in Natriumcarbid Na_2C_2 und Acetylen spaltet und bei der Behandlung mit Jod in Benzol kein Jodnatrium, sondern Natriumcarbid abscheidet, während das Jod nur mit dem Acetylen unter Bildung von Tetrajodkohlenstoff reagiert. Beide Stoffe werden durch Wasser unter Entwicklung von Acetylen zersetzt. Das Natriumcarbid ist sehr reaktionsfähig und zerfällt leicht unter Kohleabscheidung.

Die Bildungswärme des Carbids beträgt nach de Forcrand[336]) —9,8, nach Matignon[337]) die des Carbids —8,8, die der Wasserstoffverbindung $NaHC_2$ —29,2 Cal. Die Dichte des Carbids wurde von Matignon bei 15° zu 1,575 ermittelt.

Das Acetylen kann als schwache Säure aufgefaßt werden, wenn man dem zweiwertigen oder dreifach gebundenen Kohlenstoffatom elektronegativen Charakter zuschreibt, wofür eine Reihe von Gründen vorliegen.[338]) Billitzer[339]) vermochte in der Tat nachzuweisen, daß die Löslichkeit des Acetylens in Natronlauge größer ist als die des Äthylens, während bei rein physikalischer Löslichkeitsbeeinflussung der beiden Gase durch den im Wasser gelösten Stoff gleiche Werte zu erwarten gewesen wären, wie es auch für die Lösungen des Äthylens und Acetylens in indifferenten Stoffen zutrifft. So gibt Natriumsulfat für beide Gase die gleiche Löslichkeitserniedrigung. Aus der Differenz der Zahlen in Natronlauge läßt sich ein Rückschluß auf die Hydrolyse des Acetylennatriums machen. Aus den erhaltenen Zahlen berechnete Billitzer die Säurestärke des Acetylens zu etwa $^1/_{4000}$ derjenigen der Kohlensäure.

Ein **Natriumborid** wurde von Moissan[340]) bei der Behandlung von Borsäureanhydrid mit metallischem Natrium erhalten.

Natriumhypochlorit, NaOCl. Die Lösung des Salzes in Wasser, die ebenso wie Chlorkalk stark bleichend wirkt (Labarraquesche Flüssigkeit), wird durch Einleiten von Chlor in Natronlauge bei niedriger Temperatur erhalten. Sehr konzentrierte Lösungen lassen sich nach Muspratt und Smith[341]) darstellen, wenn man sehr konzentrierte Natronlauge anwendet und die Lösung durch fortgesetztes Eintragen von festem Ätznatron auf dieser Konzentration erhält. Hierbei scheidet sich das neben Hypochlorit entstehende Chlorid infolge der Löslichkeitserniedrigung sofort ab. Auf diese Weise konnten Lösungen erhalten werden, von denen 100 ccm mit Salzsäure 49,2 g Chlor entwickelten; außerdem waren noch 9,4 g Cl als Chlorat vorhanden. Der Gehalt an Chlorat läßt sich durch Niedrighalten der Temperatur vermeiden. Möglichst sollen 27° nicht überschritten werden. Die stärkstkonzentrierten Lösungen sind jedoch nicht längere Zeit haltbar, wenn sie mehr als 35 g wirksames Chlor auf 100 ccm enthalten. In zu stark alkalischen Lösungen, in welchen das Natriumchlorid sofort wegen der beträchtlichen Löslichkeitsverminderung ausfällt, ist das Hypochlorit auch nicht haltbar, da stets eine Zerlegung in Chlorid und Chlorat vor sich geht, welche natürlich durch Fortnehmen des einen Reaktionsproduktes beschleunigt wird. Ein Gleichgewicht ist hier wohl kaum anzunehmen, da Bildung von Hypochlorit aus Chlorid uud Chlorat nicht merklich stattfindet. Vielmehr gehört das Hypochlorit zu denjenigen mittleren Oxydationsstufen, die von selbst in eine höhere und eine niedere Oxydationsstufe zerfallen. Nach bekannten thermodynamischen Regeln (Luther) folgt daraus, daß NaOCl ein stärkeres Oxydationsmittel als $NaClO_3$ und ein stärkeres Reduktionsmittel als NaCl ist.

Aus den stärksten Lösungen wurde ein Hydrat im festen Zustande gewonnen. Die Zusammensetzung entspricht annähernd einem Hexahydrat. Für die technische Verwertung war aber die Masse nicht brauchbar, da sie bereits bei 20° in ihrem Kristallwasser schmolz und sich dann außerordentlich leicht zersetzte. Dagegen kann man das feste Hypochlorit in beständiger Form gewinnen (Muspratt[342])), wenn man das Salz unter vermindertem Druck in einem Strom trockener Luft entwässert. Die Masse ist nicht so stark hygroskopisch wie das Hydrat, schmilzt etwa bei 45° und enthält 40—60 Proz. wirksames Chlor.

Im großen werden Lösungen von Natriumhypochlorit in neuerer Zeit durch Elektrolyse von Kochsalzlösungen dargestellt.[343]) Während,

wie beim Chlornatrium gezeigt, bei der Elektrolyse unter Anwendung eines Diaphragmas die Reaktionsprodukte Chlor und Natronlauge getrennt voneinander erhalten werden können, ist durch Fortlassen der Scheidewand Gelegenheit für die sekundäre Einwirkung des Halogens auf die Lauge unter Bildung von Hypochlorit und Chlorat gegeben. Der Reaktionsverlauf gestaltet sich so, daß in erster Phase das Halogen mit den in der Lösung vorhandenen Hydroxylionen sich unter Bildung von unterchloriger Säure umsetzt: $Cl_2 + OH' = Cl' + ClOH$. Da aber die unterchlorige Säure entsprechend ihrer geringen Leitfähigkeit nur eine schwache Säure ist, wird bei Gegenwart von Natronlauge, d. h. Hydroxylionen, nur teilweise Neutralisation eintreten, da das entstehende Salz wieder bis zu einem gewissen Betrage hydrolysiert wird. Ist auch im Falle der unterchlorigen Säure die Hydrolyse nicht sehr beträchtlich, so ist doch namentlich bei den entsprechenden Brom- und Jodverbindungen stets freie unterbromige oder unterjodige Säure in den Lösungen nachzuweisen, wenn ein Mol Halogen mit zwei Molen Alkalilauge in Reaktion gebracht wird. Weiteres über die Theorie dieser Erscheinungen siehe unter Chlor.

Von besonderem theoretischen Interesse ist die Entstehung von Hypochlorit bei der Wechselstromelektrolyse von Kochsalzlösungen (Coppadoro[344]).

Die elektrolytisch hergestellten Lösungen von Hypochlorit besitzen für die technische Verwertung als Bleichmittel gegenüber den durch Einleiten von Chlor in Alkalilauge gewonnenen und dem Chlorkalk gegenüber den Vorteil, daß in ihnen kein überschüssiges Alkali enthalten ist, welches stets die Faser angreift. Dagegen können sie nicht in so hoher Konzentration wie auf dem anderen Wege dargestellt werden. Für die Papier- und Zellstoffbleicherei, wo hohe Konzentrationen erforderlich sind, kommen die elektrolytisch gewonnenen Präparate weniger in Frage. Dagegen sind sie für Wäschereien und Baumwoll- und Strohstoffbleichereien besonders angebracht, zumal hier die bei Anwendung von Chlorkalk häufig beobachtete Bildung von organischen Kalksalzen, die sich in dem Gewebe festsetzen und nur durch Säuren herausgelöst werden können, wobei die Faser ebenfalls etwas leidet, fortfällt.

Für die besten Stromausbeuten ist es notwendig, möglichst hohe Stromdichte anzuwenden, bei möglichst tiefer Temperatur mit Platinelektroden zu arbeiten und neutrale, möglichst reine Kochsalzlösung zu benutzen. Ein Zusatz von neutralem Alkalichromat zur Verhütung der sonst sehr leicht eintretenden Reduktion der entstehenden Produkte an der Kathode (E. Müller[345]) kann auch in der Technik ohne weitere Bedenken angewandt werden, da das gelbfärbende Salz leicht durch Auswaschen zu entfernen ist. Auch Zusatz von $CaCl_2$ ist häufig empfohlen worden (siehe z. B. Walker und Lewis[345a]).

Von Apparaten sind heutzutage namentlich die beiden Systeme von Kellner[346]) und von Haas-Oettel[347]) in Gebrauch. Der Kellnersche Apparat ist mit Platinelektroden versehen, die Anschaffungskosten sind daher größer als bei der Konstruktion von Haas-Oettel, bei der mit Kohleelektroden gearbeitet wird.

Die Gefrierpunktserniedrigung von 1 g NaOCl in 100 g Wasser beträgt nach Raoult[348]) 0,454°, die molare Schmelzpunktsdepression also 3,38°. Die Bildungswärme aus den Elementen in wäßriger Lösung ist nach Thomsen[349]) 83,4, nach Berthelot[350]) 84,7 Cal.

Natriumchlorat, $NaClO_3$. M.-G. 106,46. Das Salz bildet sich beim Einleiten von Chlor in heiße Natronlauge oder Lösungen von Natriumcarbonat aus dem zunächst entstehenden Hypochlorit nach den Gleichungen:

$$Cl_2 + NaOH = NaCl + NaOCl + H_2O,$$
$$3NaOCl = 2NaCl + NaClO_3.$$

Aus der Lösung kristallisiert es neben Chlornatrium aus und kann durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation infolge der verschiedenen Löslichkeit der beiden Salze getrennt werden. Muspratt[351]) gewinnt es auf dem Umwege über die Magnesiumverbindungen, indem er Chlor in eine Suspension von Magnesia in Wasser einleitet und bis zur beginnenden Abscheidung von Magnesiumchlorid eindampft. Die konzentrierte Lösung wird mit Natriumcarbonat versetzt. Die hierdurch gefällten Magnesiumsalze können von neuem verwendet werden, während aus der Mutterlauge das Natriumchlorat sich abscheidet. Aus dem Kaliumchlorat kann es durch Umsetzung erhalten werden, wenn man Natriumsalze anwendet, deren Anionen mit $K^{\cdot}$-Ionen unlösliche Verbindungen liefern. So hat bereits Berzelius die Reaktion zwischen Kaliumchlorat und Natriumsilicofluorid vorgeschlagen, während andere das Natriumhydrotartrat verwandten.

Besonderes Interesse bietet auch hier wieder die Darstellung auf elektrolytischem Wege durch Zersetzung von Chlornatriumlösung unter den geeigneten Versuchsbedingungen. Auch die Theorie dieser Reaktion ist heute durch die eingehenden Untersuchungen, zumal Foersters[343]) und seiner Mitarbeiter, klargelegt. Wegen der Einzelheiten sei auf den Abschnitt „Chlor" verwiesen.

Eigenschaften. Natriumchlorat ist trimorph und zwar kommt es in regulär-tetartoedrischen, ferner in hexagonal-rhomboedrischen Kristallen[353]) vor, während Brauns[354]) noch eine rhombische Form beschreibt. Der Schmelzpunkt liegt nach Carnelley[120]) bei 302°, nach Retgers[355]) bei 248°, nach Smits[370]) bei 261°. Die Dichte wurde von Bödeker[356]) zu 2,289, von Retgers[357]) zu 2,490 bei 15°, von Le Blanc und Rohland[358]) zu 2,996 bestimmt. Der Brechungsexponent beträgt für die D-Linie nach Dussaut[359]) 1,51510, nach Borel[360]) bei 19° 1,51523. Die regulären Kristalle sind zirkularpolarisierend; die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes für 1 mm Kristalldicke wurde für die D-Linie von Guye[361]) bei 18,3° zu 3,104, von Sohncke[362]) bei 21° zu 3,16° ermittelt. Der Temperaturkoeffizient dieser Größe beträgt nach Sohncke 0,00061, nach Guye 0,000624. Foote und Levy[362a]) geben den Schmelzpunkt des Salzes zu 255°, die spezifische Wärme für die flüssige Phase zu 0,581, für die feste zu 0,281 und die latente Schmelzwärme zu 48,4 Cal an. In geschmolzenem $NaClO_3$ gelöste Salze (andere Na-Salze und andere Alkalichlorate) ergaben nach der Gefrierpunktsmethode normale Molekulargewichte.

Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Thomsen[363]) 86,7, nach Berthelot[364]) 85,4 Cal, die Lösungswärme bei 10° in 180—360 Molen Wasser —5,6 Cal.[365])

Löslichkeit. Doppelter Siedepunkt. Die Löslichkeitskurve des Salzes weist keinen Knickpunkt auf. Es findet mithin keine Umwandlung statt. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die stabile regulär-tetartoedrische Form als Bodenkörper (Kremers[367])):

Temp.:	0°	12°	20°	40°	60°	80°	100°
g $NaClO_3$/100 g H_2O:	82	98,5	99	123,5	147	175	204

Bei 15° fand Graebe[366]) 91 g in 100 g H_2O.

Besonderes Interesse bietet die Erscheinung, daß die gesättigte Lösung dieses Salzes zwei Siedepunkte besitzt. Diese zunächst sehr überraschende Tatsache findet sich nicht selten bei leicht löslichen Salzen, z. B. den Nitraten des Natriums, Kaliums, Silbers und Thalliums. Wenn die Lösungen eines Salzes sich dem reinen Salze nähern, d. h. wenn der Schmelzpunkt des festen Salzes als der Endpunkt der Löslichkeitskurve erscheint, muß die Kurve der Maximaltension der Lösungen, die gewöhnlich mit der Temperatur ansteigt, ein Maximum besitzen, da sie ja schließlich zu der sehr kleinen Tension des reinen Bodenkörpers zurückkehren muß, wie zuerst van't Hoff[368]) gezeigt hat. Bei großer Löslichkeit kann dies nun unter Umständen dazu führen, daß bei Atmosphärendruck zwei Siedepunkte der gesättigten Lösung existieren, wenn nämlich das Maximum der Tension höher liegt als 760 mm. Man findet dann also z. B. die merkwürdige Erscheinung, wenn man von dem zweiten Siedepunkt bei Atmosphärendruck ausgeht und langsam abkühlt, daß nach einer gewissen Erniedrigung der Temperatur die Lösung von neuem zu sieden beginnt. Derartige Fälle sind auf Veranlassung von Roozeboom[369]) von Smits[370]) experimentell untersucht worden, und zu diesen gehört auch das Natriumchlorat. Der erste Siedepunkt wurde bei 126, der zweite bei 255° ermittelt, während der Schmelzpunkt des reinen Salzes bei 261° liegt.

Die Tensionen der Lösungen hat auch Tammann[177]) untersucht.

Die Dichte der wäßrigen Lösungen hat Kremers[371]) bei 19,5° bestimmt:

Proz.:	9,01	17,23	24,35	31,52	36,27
Dichte:	1,0625	1,1248	1,1834	1,2476	1,2933

Die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von N Mol $NaClO_3$ in 1000 g H_2O (N = 0,1 bis 0,02) fand Jahn[84]) zu $3{,}5812\ N - 1{,}3040\ N^2$.

Das Äquivalentleitvermögen hat Ostwald[372]) bei 25° untersucht:

Verdünnung:	32	64	128	256	512	1024
Leitfähigkeit:	101,3	104,6	107,1	109,8	111,6	112,3

Die Brechungsexponenten der Lösungen sind von Miers und Isaac bestimmt worden.[374])

Die Löslichkeit des Salzes in 77proz. Äthylalkohol bestimmte Wittstein[373]) bei 16° zu 2,9 g in 100 g des Lösungsmittels.

Natriumperchlorat, $NaClO_4$. M.-G. 122,46. Die Verbindung entsteht beim Erhitzen von Natriumchlorat, das dabei teils Sauerstoff abgibt, teils in eine höhere und eine niedere Oxydationsstufe zerfällt, nach der Gleichung: $4NaClO_3 = 3NaClO_4 + NaCl$. In Lösung kann es durch Neutralisation der Überchlorsäure mit Natronlauge erhalten werden. Im großen stellt man es heute durch elektrolytische Oxydation von Chlorat dar.[375])

Für diesen Zweck ist hohes Anodenpotential erforderlich. Man arbeitet zweckmäßig in der Weise, daß man eine 25proz. Chloratlösung mit einer Stromdichte von 0,02—0,08 Amp./qcm bei 10° elektrolysiert. Man erhält hierbei Stromausbeuten von über 90 Proz. Es empfiehlt sich, selbst auf Kosten der guten Stromausbeute bis zum Verbrauch sämtlichen Chlorats den Prozeß fortzusetzen, da man für die praktische Verwendung wegen der Zerfließlichkeit des Natriumperchlorats gezwungen ist, das Salz durch Behandeln mit Chlorkalium in Kaliumperchlorat überzuführen, das bei Gegenwart von ClO_3'-Ionen stets chlorathaltig auskristallisiert. Dieser Chloratgehalt ist durch

Auswaschen oder fraktionierte Kristallisation nur unvollständig zu entfernen, da es sich in diesem Falle anscheinend um Isomorphismus, also die Bildung fester Lösungen handelt. Die Lösung muß für die Verarbeitung von Chlorat auf Perchlorat sauer sein, da schon sehr geringe Mengen freien Alkalis die Ausbeute sehr stark herunterdrücken. Als Elektrodenmaterial benutzt man zur Erzielung möglichst hoher Anodenpotentiale glattes Platin.

Der Schmelzpunkt des festen Natriumperchlorats liegt nach Carnelley und O'Shea[376]) bei 482°. Bei der Zersetzung des Salzes durch Erwärmen entsteht Chlorat, Chlorid und Sauerstoff. Die Kinetik der Reaktionen des Zerfalls von Chlorat in Perchlorat, Chlorid und Sauerstoff sowie des direkten Zerfalls von $NaClO_3$ in Chlorid und Sauerstoff hat Scobai[377]) studiert und gefunden, daß ein Gleichgewicht nicht zu erhalten ist, da beide Reaktionen stets nebeneinander verlaufen.

Nach Potilitzin[378]) kristallisiert $NaClO_4$ bei Zimmertemperatur als zerfließliches Monohydrat, während oberhalb 50° das anhydrische Salz stabil ist.

Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Berthelot[379]) 100,3 Cal. Bei der Auflösung in 200—400 Molen Wasser werden bei 10° 3,5 Cal verbraucht.[380])

Das Äquivalentleitvermögen Λ beträgt für die Verdünnungen v bei 25° nach Ostwald[381]):

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	111,4	114,9	117,7	120,0	121,6	123,7

nach Walden[382]):

Λ:	112,9	116,4	119,2	121,7	123,7	125,2

Loewenherz konnte durch Messung der Schmelzpunktsdepression von Glaubersalz auf Zusatz von Natriumperchlorat nachweisen, daß die Verbindung einfache Molekulargröße besitzt.[383])

Natriumhypobromit, NaOBr, M.-G. 118,92, bildet sich entsprechend wie NaOCl aus Natronlauge und Brom neben NaBr, ferner durch Elektrolyse von Natriumbromid ohne Diaphragma. Über die Theorie dieser Darstellungsweise siehe Foerster[343]) und unter „Brom".

Die Lösung von Brom in Natronlauge findet als Oxydationsmittel Anwendung in der chemischen Analyse.

Die Bildungswärme bei der Entstehung der Verbindung in wäßriger Lösung aus den Elementen ist von Berthelot[384]) zu 82,1 Cal gemessen worden.

Natriumbromat, $NaBrO_3$. M.-G. 150,92. Die Verbindung, die als Oxydationsmittel Verwendung findet, wird am besten durch Elektrolyse von Natriumbromid erhalten.

Das spezifische Gewicht des festen Salzes beträgt nach Kremers[385]) 3,339, nach Le Blanc und Rohland[358]) 3,254. Es kristallisiert ebenso wie das Chlorat regulär-tetartoedrisch[353]), hexagonal-rhomboedrisch und nach Brauns[354]) auch rhombisch, ist also trimorph. Der Schmelzpunkt liegt nach Carnelley und Carleton-Williams[386]) bei 381 ∓ 6°. Die Kristalle drehen in 1 mm Schichtdicke die Ebene des polarisierten Lichts für die D-Linie um 2,17° (Traube[387])).

Die Löslichkeit in Wasser hat Kremers[388]) bestimmt:

Temp.:	0°	20°	40°	60°	80°	100°
g $NaBrO_3$ in 100 g H_2O:	27,5	38,3	50,2	62,5	75,8	91

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 109°.

Nach Löwig[389]) soll unterhalb 4° ein wasserhaltiges Salz auskristallisieren.

Die Dichte der wäßrigen Lösungen beträgt nach Kremers[390]) bei 19,5°:

Proz.:	6,93	13,05	18,80	23,66	27,97
Dichte:	1,0560	1,1099	1,1650	1,2158	1,2642

Die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von N Mol $NaBrO_3$ in 1000 g H_2O (N = 0,1 bis 0,03) fand Jahn[84]) zu 3,5669 N — 1,4806 N^2.

Die Tensionsverminderung des Wassers von 100° durch Zusatz von Natriumbromat hat Tammann[177]) gemessen:

g: 100 g H_2O:	9,57	35,92	40,97	55,19	84,23
mm:	15,5	64,9	73,9	100,4	150,2

Mit Bromnatrium bildet das Natriumbromat nach Marignac[391]) ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $NaBr \cdot 2NaBrO_3$ (= $3NaBrO_2$), das aus Natronlauge und überschüssigem Brom entsteht und aus der Flüssigkeit nach Entfernung des zuerst kristallisierenden reinen Natriumbromats mit 2, nach Fritzsche[392]) mit 3 Molekeln Wasser auskristallisiert.

Natriumhypojodit, NaJO, entsteht in wäßriger Lösung bei der Behandlung von Natronlauge mit Jod. Péchard[393]) hat die Gleichgewichte, die sich in solchen Lösungen zwischen Jod, Hypojodit und Jodat einstellen, studiert. Besonders bei Temperaturerhöhung tritt rascher Zerfall des gelösten Hypojodits in die höhere und niedere Oxydationsstufe, Jodat und Jodid, ein. Auch hier muß also, wie beim Hypochlorit, die mittlere Stufe stärker oxydieren als die obere und stärker reduzieren als die untere. In der Tat nimmt die Oxydationskraft alkalischer Jodlösungen z. B. gegenüber Formaldehyd mit dem Zerfall des Hypojodits in Jodat und Jodid merklich ab.[393a])

Bei der Elektrolyse von Jodkaliumlösung tritt stets freies Jod auf. Aus neutraler Lösung wird praktisch überhaupt kein Hypojodit erhalten. In alkalischer Lösung kann der Zerfall des Hypojodits durch Zusatz von genügend Alkali so weit verlangsamt werden, daß man die JO'-Ionen wenigstens nachweisen kann.

Natriumjodat, $NaJO_3$, M.-G. 197,93, findet sich in der Natur im Chilisalpeter, reichert sich bei dessen Reinigung in den Mutterlaugen an und wird vornehmlich auf Jod verarbeitet. In wäßriger Lösung kann man das Salz durch Oxydation von Natriumjodid mit Natriumsuperoxyd[394]) oder durch Umsetzung von Jodid mit Perjodat erhalten.[393]) Technisch wichtig ist auch hier wieder die elektrolytische Gewinnung.

Das feste Salz besitzt nach Kremers[395]) das spezifische Gewicht 4,277. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser beträgt nach Kremers[396]):

Temp.:	0°	14,5°	20°	40°	60°	80°	100°
g $NaJO_3$ in 100 g H_2O:	2,5	7,25	9,1	14,4	20,9	27,7	33,9

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt nach Ditte[397]) bei 105°. Als Bodenkörper ist von —2 bis +22° ein Pentahydrat vorhanden, außerdem sind von Ditte noch Verbindungen mit 3, 2, 1,5 und 1 Molekel Wasser beschrieben, jedoch weist die Löslichkeitskurve aus den Beobachtungen von Kremers nur zwischen 20 und 40° eine kleine Unregelmäßigkeit auf.

Die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von N Mol $NaJO_3$ auf 1000 g H_2O (N = 0,12 bis 0,02) fand Jahn[84]) zu 3,5776 N — 2,6309 N^2.

Das Äquivalentleitvermögen bei 25° hat Walden[382]) gemessen:

Verdünnung:	32	64	128	256	512	1024
Leitfähigkeit:	79,3	82,4	85,0	87,1	88,8	90,2

Bei 18° fand Kohlrausch[398]):

v:	5	10	20	50	100	200	500	1000	2000	5000	10000
Λ:	55,45	60,46	64,43	68,56	70,86	72,62	74,30	75,19	75,83	76,44	76,69

Das System $NaJO_3 - HJO_3 - H_2O$ ist von Meerburg[399]) studiert worden (vgl. KJO_3).

Natriumperjodate. Von Perjodaten des Natriums finden sich in der Literatur eine ganze Reihe beschrieben, die sich von der Überjodsäure HJO_4, deren Monohydrat H_3JO_5 und Dihydrat H_5JO_6 ableiten. Auf Grund der Leitfähigkeiten der wäßrigen Lösungen schließt Walden[382]), daß nur das Mononatriumsalz stabil ist. Die Formel dieses Salzes ist $NaJO_4$, also dem Perchlorat entsprechend. Die Überjodsäure reagiert demnach hier als einbasische Säure HJO_4, während Ostwald[400]) aus dem Leitvermögen der freien Überjodsäure auf mehrbasische Natur der Verbindung schloß. Das normale Salz $NaJO_4$ ist wasserfrei wie auch als Di- und Trihydrat beschrieben worden.[402]) Wasserfrei ist es nach Barker[402a]) tetragonal, isomorph mit dem NH_4-, K- und Rb-perjodat, und hat die Dichte $D_4^{16} = 3,865$. Das Trihydrat $NaJO_4 \cdot 3H_2O$ ist rhomboedrisch und hat die Dichte $D_4^{18} = 3,219$. Walden bestimmte die Leitfähigkeit einer Verbindung, der er die Zusammensetzung NaH_4JO_6 zuschreibt, die also mit dem Dihydrat sich deckt:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	93,4	96,7	99,3	101,6	103,2	104,6

Die Annahme, daß in dem Mononatriumsalz das normale Perjodat der einbasischen Säure vorliegt, wird auch durch Messungen der Siedepunktserhöhung, die Liebknecht[401]) nach der Landsbergerschen Methode ausführte, bestätigt:

g : 100 g H_2O:	4,50	5,51	5,78	6,81	8,07	8,98	11,24	16,88
Δ:	0,108	0,230	0,,240	0,280	0,341	0,374	0,461	0,702°
Mol.-Gew.:	130	125	125	126	123	125	127	125
i:	1,65	1,71	1,71	1,70	1,74	1,71	1,68	1,71

Die Werte des van't Hoffschen Faktors i in der letzten Reihe wurden mit Hilfe des theoretischen Molekulargewichts von $NaJO_4$ 213,9 berechnet. Aus der Größenordnung und Konstanz von i folgt, daß das Salz in diesem Konzentrationsbereich zu etwa $^2/_3$ in zwei Ionen zerfallen ist.

Alle Salze, deren Natriumgehalt im Vergleich zum J-Gehalt das Verhältnis 1 : 1 übersteigt, sind nach Walden unbeständig. Dementsprechend fand Liebknecht, daß z. B. das Dinatriumsalz schon beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit Kohlensäure absorbiert, ein Verhalten, das auf ein basisches Salz hindeutet.

Auf chemischem Wege ist das Dinatriumsalz am leichtesten zugänglich. Es entsteht beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Natronlauge und Natriumjodat, das die beiden Komponenten in gleichen Mengen enthält.[402]) Es bildet sich ferner bei der Einwirkung von Jod auf Natriumsuperoxyd.[403]) Die empirische Formel des wasserhaltigen Salzes ist $Na_2H_3JO_6$. Die Kristalle drehen in 1 mm Schicht die Polarisationsebene des Lichtes nach Groth[404]) um 23,3° (D-Linie). Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Die Löslichkeit nimmt mit Temperaturerhöhung nicht beträchtlich zu. Die elektrische Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung hat Walden[382]) gemessen (25°):

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	77,9	88,0	96,8	106,9	109,8	111,5

Bei der elektrolytischen Oxydation von Natriumjodat entsteht nach E. Müller[405]) ebenfalls ein basisches Salz, dem die Formel $4Na_3JO_5 \cdot 5H_2O$ zugeschrieben wird. Walden untersuchte die Äquivalentleitfähigkeit eines Trinatriumperjodats, dem er die Formel $Na_3H_2JO_6$ gibt, das sich also von dem eben genannten Salze nur durch den Wassergehalt unterscheidet. Folgende Zahlen ergaben sich bei 25°:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	114,6	128,1	135,0	138,1	137,3	134,9

Endlich hat Walden noch eine Substanz in Händen gehabt, welche er als Pentanatriumsalz, Na_5JO_6, anspricht. Aus den Werten der Leitfähigkeit folgert er, daß hier jedenfalls ein basisches Salz vorliegt:

v:	32	54	128	256	512	1024
Λ:	151,1	163,6	170,0	171,6	170,3	165,7

Natriumhydrosulfit*), $Na_2S_2O_4$, wird in Lösung nach Schützenberger[406]) durch Reduktion von Natriumbisulfitlösung mittels Zinkspänen dargestellt. Jedoch ist unter diesen Versuchsbedingungen die Ausbeute infolge von Bildung von neutralem Natriumsulfit und Zinksulfit sehr wenig befriedigend. Bernthsen und Bazlen[407]) haben das Salz in reinem Zustande erhalten, indem sie für die Reduktion des Bisulfits noch etwa die halbe Menge freier schwefliger Säure hinzugaben und dann Zinkstaub einwirken ließen. Hierbei erreicht man quantitative Umwandlung des Bisulfits in Hydrosulfit. Zunächst verteilt sich freilich die entstehende hydroschweflige Säure auf das Natrium und Zink. Auf Zusatz von Kalkmilch aber wird das Zink und die überschüssige Säure gefällt. Aus der Lösung kann man das Dihydrat des Natriumhydrosulfits durch Kochsalz aussalzen. Die Verbindung bildet farblose Prismen, die sich an der Luft allmählich oxydieren, bei Rotglut nach vorheriger Abgabe des Kristallwassers schmelzen und mit blauer Flamme unter SO_2-Entwicklung brennen. Durch Auswaschen des Salzes mit wäßrigem, dann reinem Aceton und Trocknen im Vakuum kann man es haltbar machen.

Auch elektrolytisch läßt sich Hydrosulfit durch Reduktion von Bisulfit gewinnen. Jedoch tritt hierbei leicht weitergehende Reduktion unter Bildung von Thiosulfat ein nach der Gleichung $Na_2S_2O_4 + H_2 = Na_2S_2O_3 + H_2O$. Dadurch wird die Reindarstellung sehr erschwert. Immerhin lassen sich so nach Frank[408]) unter geeigneten Versuchsbedingungen, die vornehmlich auf Vermeidung der Bildung freier hydroschwefliger Säure hinauskommen, Lösungen von 30 bis 40 g im Liter erzielen, wenn man von einer Lösung mit 5 Proz. SO_2 ausgeht. Zudem kann man direkt die Reduktion des Bisulfits in Gegenwart des zu reduzierenden Stoffes, z. B. Indigo, vor sich gehen lassen. Auf diese Weise gewinnen die Höchster Farbwerke[409]) Indigweiß.

Das Salz findet als starkes Reduktionsmittel besonders in Farbfabriken technische Verwendung. Meyer[408]) hat u. a. auch kolloide Metalllösungen damit dargestellt.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich. Auf Zusatz von wenig Säure nimmt die Lösung infolge von Schwefelausscheidung rote Farbe an.

*) Die Nomenklatur ist bei diesem Salze noch unzweckmäßig, da „Hydrosulfit" sowohl $Na_2S_2O_4$ wie $NaHSO_3$ bedeuten kann.

Aus den Werten für die Gefrierpunktserniedrigung schließt J. Meyer, daß das Hydrosulfit das Salz einer zweibasischen Säure ist, die Formel mithin $Na_2S_2O_4$ geschrieben werden muß. Meyer hat ferner die Leitfähigkeit der Verbindung untersucht, aber bei der geringen Stabilität der Lösungen keine gut konstanten Werte erhalten.

Moissan[410]) hat die Substanz wasserfrei durch Überleiten von Schwefeldioxyd über Natriumhydrid dargestellt. Durch Messung des hierbei entwickelten Wasserstoffs konnte nachgewiesen werden, daß die Mengenverhältnisse der Gleichung entsprechen: $2NaH + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + H_2$. Durch Umkristallisieren aus luftfreiem Wasser ließ sich das Anhydrid in das Dihydrat überführen.

Natriumsulfit, Na_2SO_3, M.-G. 126,07, wird als anhydrisches Salz durch Erhitzen von Natriumbisulfit mit der entsprechenden Menge Natriumbicarbonat gewonnen.[411]) Auch durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von äquivalenten Mengen Chlornatrium und Ammoniumsulfit[412]) fällt das Salz anhydrisch aus. Die Lösungswärme beträgt nach de Forcrand[413]) bei 10° +2,5 Cal. Da die Wärmetönung positiv ist, muß die Löslichkeit nach dem Le Chatelierschen Prinzip, soweit das Anhydrid Bodenkörper ist, mit Temperaturerhöhung abnehmen. In der Tat kann man auch das Salz beim Erwärmen der in der Kälte gesättigten neutralen Lösung abscheiden. Außer dem wasserfreien Salze existiert noch ein stabiles Heptahydrat. Die Lösungswärme dieser Verbindung beträgt in 490 Molen Wasser bei 10° —11,1 Cal, die Hydratationswärme mithin 13,6 Cal.

Für die Löslichkeit des Salzes in Wasser fand Kremers[414]) bei

0	20	40	100° (Fourcroy[415]))
14,1	28,7	49,5	33 g in 100 g Wasser.

Mitscherlich[416]) gibt an, daß die Löslichkeit bei 33° ein Maximum aufweist. Hieraus schließt Meyerhoffer[417]), daß diese Temperatur vielleicht der Umwandlung des Heptahydrats in das wasserfreie Salz entspricht. Oberhalb dieses Punktes bildet also das Anhydrid, bei niedrigeren Wärmegraden das Heptahydrat den Bodenkörper. Muspratt[418]) hat ferner ein Dekahydrat beschrieben, das nach Traube[419]) mit dem Dekahydrat des Natriumcarbonats isomorph sein soll, wie auch Isomorphismus zwischen den beiden Heptahydraten der Soda und des Sulfits besteht. Jedoch hat Schultz-Sellack[420]) das 10-Hydrat nicht erhalten können.

Die Gefrierpunktserniedrigungen wäßriger Lösungen hat Barth[421]) gemessen. Es ergaben sich folgende Werte ($c = g\,Na_2SO_3 : 100\,g\,H_2O$, $C =$ Mol/1000 g H_2O, $t =$ Gefrierpunkt, $\Delta =$ berechn. mol. Depression):

c:	1,317	4,286	8,932
t:	—0,471	—1,271	—2,392°
C:	0,1044	0,3397	0,7080
Δ:	4,51	3,74	3,38°

Aus den Zahlen der molekularen Schmelzpunktsdepressionen, die in den verdünnteren Lösungen das Doppelte des normalen Wertes 1,85 übersteigen, folgt, daß das Salz bei diesen Konzentrationen in drei Ionen zerfallen ist.

Auch das Äquivalentleitvermögen bei 25° ist von Barth untersucht worden:

v:	0,25	0,5	1	2	4	8	16
Δ:	27,4	42,2	53,9	64,1	72,9	79,9	87,9
v:	32	64	128	256	512	1024	
Δ:	94,5	101,3	106,5	110,7	113,2	114,6	

Die Lösungen oxydieren sich leicht, wenn sie genügend verdünnt sind. Eine 20proz. Lösung soll sich nach Lumière und Seyewetz[422]) halten. Der Oxydationsvorgang wird zumal durch Kupfersulfat katalytisch stark beschleunigt (Bigelow[423])), dagegen durch gleichzeitige Gegenwart anderer Stoffe, wie KCN oder Mannit stark verzögert (Titoff[424])). Es diente daher dieser Fall zum Studium von negativer Katalyse, die sich hierbei als eine Störung positiver Katalysatoren erwies.

Liesegang hat festgestellt, daß die Lösungen lichtempfindlich sind.[425]) Mit Sulfitlösung getränktes Papier kann nach Belichtung mit Silbernitrat oder anderen Stoffen entwickelt werden. Daß es sich hierbei nicht um rein chemische Wirkungen des Lichtes handelt, geht daraus hervor, daß das Papier längere Zeit im Dunkeln gelassen mit den betreffenden Reagenzien nicht mehr unter Dunkelfärbung reagiert.

Natriumbisulfit, $NaHSO_3$, M.-G. 104,08, entsteht bei der Behandlung von Natriumcarbonatlösung mit Schwefeldioxyd bis zur Sättigung. Das Salz ist nicht sehr löslich in Wasser und kann aus seiner Lösung durch Alkohol ausgefällt werden. Außer dem wasserfreien Salze ist noch ein Trihydrat[426]) und ein Tetrahydrat[427]) beschrieben worden. Barth untersuchte die Leitfähigkeit der Lösungen und fand bei 25^0 folgende Werte:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	86,2	90,3	94,6	98,6	102,1	105,3

Von besonderem Interesse sind die gemischten Sulfite des Kaliums und Natriums, die von Röhrig[428]) und Schwicker[429]) dargestellt wurden. Da die schweflige Säure selbst binär dissoziiert, waren bei der Dissoziation der gemischten Salze möglicherweise komplexe Ionen zu erwarten, die im Neutralteil ein Atom eines Alkalimetalles enthielten, z. B. SO_3K' und $Na^{\cdot}$ oder $K^{\cdot}$ und SO_3Na'. Zudem boten diese Verbindungen deshalb besonderes Interesse, weil nach Angaben von Schwicker zwei isomere Salze entsprechend der unsymmetrischen Form der freien schwefligen Säure bestehen sollten: $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!\!>\!S\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OK}{Na}$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!\!>\!S\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{K}$, die sich durch ihr Verhalten gegen Jodäthyl unterscheiden ließen. Dagegen konnte Barth[430]) zeigen, daß die gemischten Salze sowohl nach Leitfähigkeits- wie nach Gefrierpunktsmessungen auf ternäre Dissoziation schließen lassen, so daß zum mindesten in Lösung eine derartige Isomerie ausgeschlossen ist. So ergaben sich z. B. die folgenden i-Werte aus den Schmelzpunktsdepressionen:

	KSO_2ONa			$NaSO_2OK$		
Proz.	1,31	4,40	9,48	1,48	5,14	10,86
Δ	0,431	1,330	$2,642^0$	1,486	1,522	$3,015^0$
i	2,48	2,26	2,10	2,47	2,23	2,09

Auch Fraps[431]) konnte die Angaben Schwickers nicht bestätigen. In festem Zustande sind das Dihydrat, Monohydrat und Anhydrid des gemischten Salzes beschrieben worden. Sie wurden aus den Lösungen gewonnen, welche beim Neutralisieren von Natriumbisulfit mit Kalilauge oder Kaliumcarbonat oder aus den reziproken Komponenten sich bilden.

Hartog[432]) bestimmte die Lösungswärme für die anhydrische Form zu —1,19 Cal.

Natriumpyrosulfit, $Na_2S_2O_5$, ist das Anhydrid des Natriumbisulfits: $2NaHSO_3 - H_2O = Na_2S_2O_5$. Es entsteht z. B. beim Einleiten von überschüssigem Schwefeldioxyd in konzentrierte Sodalösung.[433] In der Kälte fällt das wasserfreie Salz aus, während bei Zimmertemperatur nach Röhrig[434] ein Halbhydrat sich abscheiden soll.

Nach de Forcrand[413] werden bei der Bildung der Verbindung aus den Elementen 348,4 Cal frei, während bei der Auflösung in 630 Molen Wasser bei 10° 5,2 Cal verbraucht werden. Das Äquivalentleitvermögen hat Walden bei 25° gemessen[435]:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	72,6	77,3	80,2	81,2	80,0	74,0

Natriumsulfat, Na_2SO_4, M.-G. 142,07. Das Dekahydrat bildet das Glaubersalz. In der Natur findet sich das anhydrische Salz in ozeanischen Salzablagerungen als Thénardit, außerdem in isomorpher Mischung mit Kaliumsulfat als Glaserit, ferner ein Doppelsalz mit Magnesiumsulfat als Astrakanit. Von den vielen Darstellungsweisen des Glaubersalzes seien hier nur einige technisch wichtige angeführt, in erster Linie die Umsetzung zwischen Kochsalz und Schwefelsäure, das erste Stadium der Sodagewinnung nach Leblanc, ferner die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chilisalpeter, die für die Salpetersäurefabrikation grundlegend ist, weiterhin die Umsetzung zwischen Kochsalz und Magnesiumsulfat, die für die Gewinnung des Sulfats aus Salzsolen und aus den Mutterlaugen bei der Verarbeitung der „Abraumsalze" auf Kaliumchlorid Bedeutung besitzt. In diesen findet sich nämlich Kochsalz neben dem Monohydrat des Magnesiumsulfats, dem Kieserit. Kühlt man die Lösung der beiden Substanzen auf —3° ab, so scheidet sich aus der Lösung das Natriumsulfat ab. Nach Townsend[436] erhitzt man das Gemisch der beiden trockenen Salze mit Sand auf Dunkelrotglut. Hierbei bildet sich Natriumsulfat neben Magnesiumsilicat und Chlor. Nach Hargreaves[437] wird Kochsalz mit Schwefeldioxyd, Wasserdampf und Luft behandelt, wobei das Sulfat neben Salzsäure entsteht. Nach einem Patent der chemischen Fabrik Griesheim[438] werden die vornehmlich aus Calciumsulfid bestehenden Rückstände der Sodafabrikation mit dem Nebenprodukt der Salpetersäuredarstellung, Natriumbisulfat, in Reaktion gebracht, wobei folgende Umsetzung eintritt: $CaS + 2NaHSO_4 = Na_2SO_4 + CaSO_4 + H_2S$.

Natriumsulfat kommt als anhydrische Verbindung, als Hepta- und Dekahydrat vor. In wasserfreiem Zustande ist es nach Wyrouboff[439] tetramorph. Unterhalb 200° kristallisiert es als Thénardit in rhombischen, ferner in monoklinen Kristallen. Eine andere rhombische Form ist bis 500° stabil, während oberhalb 500° eine hexagonale Kristallform auftritt. Der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt nach neueren Bestimmungen etwa bei 880°. So fanden Mc. Crae[123] 881,5 und 885,2°, Heycock und Neville[440] 883,2°, Ramsay und Eumorfopoulos[124] 884°, Ruff und Plato[125] 880°, Hüttner und Tammann[126] 897°, Bocke[441] 888°, Arndt[127] 883°. Bocke gibt ferner für den Umwandlungspunkt von der monoklinen in die zweite rhombische Form 239° an, Hüttner und Tammann[126] 235°, wobei das 1,7fache der Schmelzwärme latent wird. Das spezifische Gewicht beträgt nach Retgers[442] bei 15° 2,673, nach Krickmeyer[138] bei 20° bezogen auf Wasser von 4° 2,671. Brunner[139] stellte für die Dichte des geschmolzenen Salzes bei den Temperaturen vom Schmelzpunkte bis 1000° die Inter-

polationsformel auf: $d_t^t = 2{,}065 - 0{,}00045(t - 900^0)$. Für das Dekahydrat ergibt das Mittel aus zahlreichen Bestimmungen 1,462 (Clarke[443])).

Die spez. Wärme von Na_2SO_4 zwischen 28 und 57^0 wurde von Schüller[444]) zu 0,2293 bestimmt. Für das geschmolzene wasserfreie Salz fand Regnault[445]) von $17-98^0$ 0,2312. Die Bildungswärme der Verbindung beträgt nach Thomsen[446]) 328,6, nach Berthelot[447]) 328,1 Cal. Die Neutralisationswärme ergab sich zu 31,38 Cal (Thomsen). Für die Lösungswärme des wasserfreien Sulfats erhielt Thomsen[448]) bei Verwendung von geschmolzenem Salze in 400 Molen Wasser den Wert 0,46 Cal. Berthelot und Ilosvay[449]) geben für die Auflösung in 100 Molen Wasser die Interpolationsformel $0{,}44 + 0{,}0526 \cdot (t - 15)$ Cal. Für das Dekahydrat fand Thomsen[448]) in 400 Molen Wasser —18,8 Cal. Berthelot[451]) gibt für das Glaubersalz bei der Auflösung in 900—1800 Molen Wasser —18,1 Cal an. Für die Verdünnungswärme von Natriumsulfatlösungen erhielt Thomsen folgende Werte:

Mole Wasser:	50	100	200	400	600
Wärmetönung:	0	—0,665	—1,13	—1,38	—1,48 Cal

Aus den Lösungswärmen berechnen sich die Hydratationswärmen beim Übergang der wasserfreien Verbindung in das Dekahydrat nach Thomsen zu 19,22, nach Berthelot zu 18,64 Cal. Aus der Differenz der Lösungswärmen von kristallisiertem und geschmolzenem Glaubersalz fand Cohen[463]) die Schmelzwärme zu —16,5 Cal.

Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Salzes gegen Luft wurde von Quincke[453]) nach der Tropfenmethode zu 182,0 dynen/cm bestimmt. Über die elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes s. Arndt[127]) und Braun.[146])

Löslichkeit des Natriumsulfats. Hydrate. Die Gleichgewichtsverhältnisse im System Natriumsulfat-Wasser werden durch beifolgendes Diagramm veranschaulicht (s. Fig. 4). Stabil sind nur das Dekahydrat und

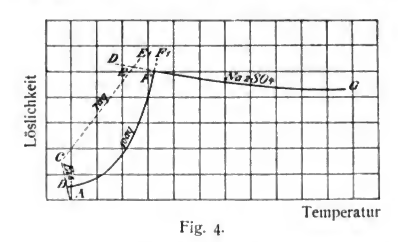


Fig. 4.

Anhydrid, während das Heptahydrat vollständig metastabil ist. Der eutektische Punkt für Eis und 10-Hydrat (B) liegt bei $-1{,}2^0$. Für die Löslichkeit des Dekahydrats fand Loewel[454]) folgende Zahlen (Kurve BF):

Temp.:	0	10	15	20	25	30^0
Lösl.:	5,0	9,0	13,2	19,4	28,0	40 g in 100 g Wasser.

Der Umwandlungspunkt von 10-Hydrat in Anhydrid (F) wurde von Richards und Wells[455]) bezogen auf die Wasserstoffskala zu $32{,}383^0$ festgelegt.

Da der Punkt sehr deutlich zu erkennen und leicht reproduzierbar ist, haben ihn Richards und Wells als Fixpunkt für die Thermometrie vorgeschlagen. Neuerdings wurde dieser Übergangspunkt von Dickinson und Mueller[455a]) sehr gut übereinstimmend zu 32,384° ermittelt. Bei Gegenwart anderer Stoffe in der mit den beiden Bodenkörpern in Berührung stehenden Lösung wird der Umwandlungspunkt gleich einem Gefrierpunkt erniedrigt (Loewenherz[452]), und zwar beträgt die Depression für 1 Mol des fremden Stoffes in 1000 g der Lösung 2,85°.[233a]) Bei Gegenwart von festem Chlornatrium wird der Umwandlungspunkt bis auf 18° heruntergedrückt (van't Hoff und Saunders[456])).

Die Löslichkeit des Anhydrids, die entsprechend der positiven Lösungswärme mit steigender Temperatur abnimmt, wurde schon von Gay-Lussac[457]) bestimmt. Aus seinen Zahlen wurden die folgenden für die betreffenden Temperaturen von Meyerhoffer[458]) interpoliert (Kurve FG):

Temp.:	35	40	50	60	70	80	90	100°
Lösl.:	49,4	48,2	46,8	45,5	44,5	43,7	42,9	42,7 g in 100 g Wasser.

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt nach Berkeley[459]) für 751 mm Druck bei 101,9°. Die Lösung enthält dann 42,2 g Salz in 100 g Wasser. Löslichkeitsmessungen bei höheren Wärmegraden wurden von Tilden und Shenstone[460]) sowie von Étard[461]) ausgeführt. Die Zahlen der ersteren sind etwas höher als die von Étard. Vielleicht hat dies seinen Grund nach Meyerhoffer in der Umwandlung des rhombischen Sulfats in das monokline, die nur allmählich eintritt, so daß Tilden und Shenstone die labilen Gleichgewichte gemessen hätten. Bei der leicht an diesen Lösungen auftretenden Übersättigung war es möglich, auch die anderen metastabilen Löslichkeiten zu bestimmen. So fand de Coppet[462]) das Eutektikum von Eis und 7-Hydrat (Punkt C) bei —3,55° mit einem Gehalt der Lösung von 14,5 g wasserfreiem Salz in 100 g Wasser. Loewel[454]) hat die Löslichkeit des Heptahydrats bei höheren Temperaturen untersucht (Kurve CE):

Temp.:	0	10	20°
Lösl.:	19,6	30,5	44,7 g in 100 g H_2O.

Die Umwandlung von Heptahydrat in Anhydrid (E) erfolgt bei 24,4°. Auch die übersättigten Lösungen entsprechenden Kurventeile DE, EE_1, FF_1 der Figur hat Loewel realisiert. Die Zahlen sind

	DE		EF		EE_1	FF_1
Bodenkörp.:	Na_2SO_4		Na_2SO_4		$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$	$\cdot 10H_2O$
Temp.:	18	20°	25	30°	26°	34°
Lösl.:	53,3	52,8	51,5	50,4	55,0	55 g

Die Tensionen der gesättigten Lösungen in der Nähe des Umwandlungspunktes des 10-Hydrats in Anhydrid hat Cohen[463]) für beide Formen als Bodenkörper studiert:

Temperatur	Dampfspannung für Na_2SO_4	Dampfspannung $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
28,3°	24,07 mm	26,20 mm
30,1°	26,60 „	28,03 „
32,6°	30,82 „	30,82 „

Ausnahmslos findet sich bei allen diesen labilen Gleichgewichten der Grundsatz bestätigt, daß der unbeständigeren Form stets die größere Löslichkeit und

infolgedessen geringere Dampfspannung der Lösung zukommt. Beim Umwandlungspunkt werden die Löslichkeiten, somit auch die Dampfspannung und die sonstigen Eigenschaften der beiden Lösungen gleich. Infolgedessen konnte Cohen[463]) den Umwandlungspunkt auch auf elektrometrischem Wege in sogenannten „Umwandlungselementen" ermitteln; eine Kette

Hg | Hg_2SO_4, $Na_2SO_4 \cdot 10$ aq., ges. Lsg. | ges. Lsg., Na_2SO_4, Hg_2SO_4 | Hg

zeigt eine EMK., die erst bei der Umwandlungstemperatur verschwindet. Aber auch an Elementen ohne metastabile Bodenkörper kann man den Umwandlungspunkt erkennen; eine Kette

Hg | Hg_2SO_4, $Na_2SO_4 \cdot 10$ aq., ges. Lsg. | verd. Na_2SO_4-Lsg., Hg_2SO_4 | Hg

muß beim Umwandlungspunkt eine sprunghafte Änderung zwar nicht der EMK., wohl aber ihres Temperaturkoeffizienten erleiden (Cohen u. Bredig[463a])).

Lescoeur[464]) hat die Dissoziationsspannungen des kristallisierten Dekahydrats gemessen:

Temp.:	0	5	10	15	20	25	29°
Tension:	3,8	5,2	7,0	9,7	13,9	19,0	24,0 mm

Wie man sieht, nähert sich die Kristallwassertension des Glaubersalzes mit steigender Temperatur dem Dampfdruck der gesättigten Lösung, den sie beim Umwandlungspunkt erreichen muß.

Die Tensionsverminderung des Wassers durch gelöstes Na_2SO_4 bei verschiedenen Temperaturen hat Tammann[465]) untersucht.

Gerlach[466]) fand für Sulfatlösungen verschiedener Konzentrationen die folgenden Siedepunkte:

Temp.:	100,5	101	101,5	102	102,5	103	103,2°
Konz.:	9,5	18	26	33	39	44,5	46,7 g in 100 g Wasser.

Die Gefrierpunktserniedrigungen wäßriger Lösungen sind von Raoult[467]) gemessen worden: (c = g Na_2SO_4/100 g H_2O, C = Mol/1000 g H_2O, t = Gefrierp., $\varDelta$ = berechn. mol. Depression.)

c:	0,834	2,035	4,669
t:	—0,280°	—0,624°	—1,286°
C:	0,0587	0,1431	0,3284
$\varDelta$:	4,8°	4,36°	3,92°

In den folgenden von Loomis[468]) angegebenen Zahlen bedeutet c′ g Na_2SO_4 in 100 ccm Lösung, C′ Mol in 1 Liter Lösung:

c′:	0,1422	0,7108	1,4216	2,8432	4,265
t:	—0,0509°	—0,2297°	—0,4340°	—0,8141°	—1,1604°
C′:	0,0100	0,0500	0,100	0,200	0,300
$\varDelta$:	5,1°	4,59°	4,34°	4,07°	3,87°

Die hohen Werte von $\varDelta$ in den verdünnten Lösungen entsprechen der Dissoziation des Salzes in 3 Ionen.

Für das spezifische Gewicht von wäßrigen Natriumsulfatlösungen beobachtete Pasca[469]) bei 18° bezogen auf Wasser von 4° folgende Werte:

Proz.:	0,087	0,130	0,173	0,259	0,281	0,419	0,556	0,834
d:	0,99947	0,99980	1,00022	1,00101	1,00123	1,00249	1,00369	1,00625

Aus den Zahlen von Barnes[470]) (17,5°) seien die folgenden entnommen:

Proz.:	0,52	1,35	1,82	2,60	4,02	6,76	8,54
d:	1,0037	1,0109	1,0154	1,0225	1,0358	1,0615	1,0784

Proz.:	10,68	11,75	13,06
d:	1,0990	1,1094	1,1226

Archibald[471]) hat d^{18° bei folgenden Normalitäten gemessen:

n:	0,020	0,033	0,048	0,063	0,092	0,144	0,253
d:	1,0135	1,0225	1,0328	1,0423	1,0609	1,0947	1,1655

n:	0,337	0,505	0,842
d:	1,2163	1,3213	1,5263

Über die Ausdehnung der Lösungen siehe Nicol.[472])
Für die spezifische Wärme der Lösungen ergab sich:

Proz.:	1,9	3,2	3,2	6,2	6,2	10,8
Temp.:	12—15	15—51	17—87	14—54	16—89	18°
Spez. Wärme:	0,977	0,958	0,978	0,933	0,960	0,892
	Pagliani[473])	Teudt[474])				Thomsen[475])

Proz.:	19,3	30,3
Temp.:	20—23	24—100°
Spez. Wärme:	0,843	0,781
	Pagliani.	

Die spezifische Zähigkeit der Lösung bezogen auf Wasser = 1 beträgt nach Arrhenius[476]) bei 17,6° für die normale Lösung 1,230. Wagner[477]) fand bei 25° für die folgenden Normalitäten n die Werte:

n:	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$
Spez. Zähigk.:	1,2291	1,1058	1,0522	1,0235

Der Diffusionskoeffizient für die Diffusion in reines Wasser ergab sich bei 10° für die Normalität 1,4 nach Schuhmeister[478]) zu 0,66. Das optische Brechungsvermögen der Lösungen wurde von Le Blanc und Rohland[480]), die magnetische Drehung von Perkin[481]) gemessen.

Die elektrische Leitfähigkeit bei 18° bestimmten Kohlrausch und Grüneisen.[479]) Für die angegebenen Normalitäten n wurden folgende Werte des Äquivalentleitvermögens gefunden:

n:	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
Λ:	110,5	109,6	108,3	106,7	104,8	100,8	96,8	91,9	83,9

n:	0,1	0,2	0,5	1	2
Λ:	78,4	71,4	59,7	50,8	40,0.

Der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens der $^1/_{100}$-normalen Lösung wurde von Kohlrausch[482]) für die mittlere Temperatur von 22° zu 0,0240 ermittelt. Für die Überführungszahl des Kations bei der Verdünnung 120 bis 240 Liter bei 18° ergab sich der Wert 0,391 (Jahn[197a])).

Wie bereits bei Besprechung der Gleichgewichte zwischen den Hydraten des Natriumsulfats erwähnt wurde, kommt diesem Salze in besonderem Maße die Fähigkeit zu, übersättigte Lösungen zu bilden. Die Löslichkeit des Glaubersalzes nimmt, wie gezeigt wurde, mit steigender Temperatur zu. Wird das Dekahydrat daher z. B. mit seinem halben Gewichte Wasser erwärmt, so bildet sich eine klare Lösung. Bei vorsichtigem Abkühlen gelingt es, die flüssige Form beizubehalten, wenn das Gefäß z. B. mit einem Wattebausch verschlossen ist, so daß keine „Keime" des Salzes zu der Flüssigkeit gelangen können. Denn durch Berührung mit der festen Phase wird die Übersättigung aufgehoben. Man hat beobachtet, daß solche Keime nicht unbegrenzt klein sein dürfen, um noch Kristallisation der übersättigten Lösung

hervorzurufen. Die untere Grenze beträgt etwa 10^{-9} g. Ostwald[483]) hat zuerst auf die Analogie zwischen diesen Keimen und den katalytisch wirkenden Stoffen hingewiesen. Sowohl bei dem physikalischen Vorgange der Kristallisation übersättigter Lösungen wie bei der katalytischen Wirkung gewisser Substanzen auf chemische Prozesse handelt es sich um die Auslösung metastabiler Gebilde. Im Falle der Abscheidung des Glaubersalzes aus seinen metastabilen Lösungen genügt es, bei der erwähnten Ausführung des Versuchs, den Wattestopfen zu lüften. Da Natriumsulfat stets in der Luft enthalten ist (es entsteht durch Einwirkung der bei der Verbrennung von Kohle aus deren Schwefelgehalt sich bildenden schwefligen Säure auf die überall vorhandenen Natriumverbindungen), gelangen hierbei stets genügende Mengen von Keimen in die Flüssigkeit.

Beim Abkühlen einer Glaubersalzlösung auf etwa 5^0 kann man Abscheidung des Heptahydrats erreichen. Wie schon erwähnt, ist die Löslichkeit stets für die labile Form größer als für die stabile. Die gesättigten Lösungen des Heptahydrats, die mit dem ausgeschiedenen 7-Hydrate im Gleichgewichte sich befinden, sind also noch ungesättigt in bezug auf das 10-Hydrat. Sobald daher die Lösung mit einem Keime des Glaubersalzes geimpft wird, tritt Abscheidung des Dekahydrats ein, bis die Konzentration der für die betreffende Temperatur gesättigten Lösung erreicht ist. Diese Lösung enthält aber weniger Salz, als dem Gleichgewicht mit dem festen Heptahydrat entspricht. Von letzterem muß sich also eine neue Menge auflösen. Dadurch wird die Lösung wieder übersättigt an Glaubersalz, das auskristallisiert, usf., bis alles 7-Hydrat in 10-Hydrat umgewandelt ist.

Bei weiterer Abkühlung übersättigter Glaubersalzlösungen kommt man schließlich zu einem Punkte, wo festes Salz auch ohne Anwesenheit von Keimen ausfällt, bei etwa -15^0. Ostwald bezeichnet das letztere Gebiet, wo also keine Übersättigung mehr möglich ist, als labiles, im Gegensatz zu dem metastabilen, in dem Auslösung durch Keime erforderlich ist.

Der Name „Glaubersalz“ rührt von dem Arzte und Chemiker Glauber her, der um die Mitte des 17. Jahrhunderts lebte und es zuerst zu Heilzwecken verwandte („sal mirabile Glauberi“). Die „wunderbare“ Wirkung des Salzes, ebenso wie z. B. Magnesiumsulfat anregend auf die Darmtätigkeit einzuwirken, hängt damit zusammen, daß die Darmwand der Lösung des Glaubersalzes gegenüber die Rolle der halbdurchlässigen Wand spielt, daher vom Körper in den Darm Wasser osmotisch diffundiert, wodurch die Sekretion durch den Darm erhöht wird. Hierauf ist auch die Wirkung von z. B. Karlsbader Wasser zurückzuführen, das erhebliche Mengen Natriumsulfat enthält.

An der Luft verwittern die Kristalle des Glaubersalzes, da die Tension des Kristallwassers im allgemeinen den Dampfdruck des in der Luft vorhandenen Wassers übersteigt. Das Salz wird daher so lange Wasserdampf an die Umgebung abgeben, bis die Dampfspannung die gleiche geworden ist.

Bei der Einwirkung von Kohle auf Natriumsulfat in der Glühhitze tritt Reduktion unter Bildung von Sulfid und Kohlenoxyd ein. Je nach der angewandten Temperatur wird natürlich das Gleichgewicht verschieden sein. Es wird ferner durch Auftreten von Kohlendioxyd und höheren Sulfiden des Natriums kompliziert.

Aus der Lösung des Salzes in H_2O_2 fällt durch Alkoholzusatz ein Stoff der Zusammensetzung $Na_2SO_4 \cdot 9H_2O \cdot H_2O_2$ aus, der also eine Molekel Wasser des Dekahydrats durch Hydroperoxyd ersetzt enthält (Tanatar[484])).

Mit Kaliumsulfat kommt das Natriumsulfat zusammen als Glaserit vor, der sich z. B. auch in Staßfurt findet. Da die beiden Einzelsalze rhombisch und nicht wesentlich mischbar sind, die Kristalle des Glaserits dagegen dem hexagonalen System angehören, leichter schmelzen als die Einzelsalze und glasig erstarren, nimmt Retgers[485]) an, daß in dem Glaserit ein Doppelsalz der Zusammensetzung $K_3Na(SO_4)_2$ vorliegt. van't Hoff und Barschall[486]) bestätigten, daß die rhombischen Einzelsalze keine isomorphen Beimengungen der anderen Komponente aufzunehmen imstande sind, daß jedoch eine Reihe von hexagonalen Mischkristallen darstellbar sind, die sich in ihrer Zusammensetzung unmittelbar an den Glaserit anschließen. Sie sprechen daher den Glaserit als isomorphe Mischung an. Für diese Auffassung läßt sich noch anführen, daß Kubierschky[487]) ein Doppelsalz von Kalium- und Natriumsulfat beschreibt, das bedeutend K-ärmer, nämlich der Formel $K_4Na_2(SO_4)_3$ entsprechend zusammengesetzt sein soll.

Dagegen konnte Goßner[488]) aus Lösungen, die Natriumsulfat : Kaliumsulfat noch im Verhältnis 1 : 2 enthielten, nur eine Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung konstant der Formel von Retgers entsprach. Jedoch hielten van't Hoff und Barschall[489]) ihre Ansicht aufrecht, daß der „Glaserit" nur das Endglied einer längeren isomorphen Mischungsreihe darstelle.

Natriumhydrosulfat, $NaHSO_4$, M.-G. 120,08, kristallisiert aus der Lösung des neutralen Sulfats in Schwefelsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet das Salz monokline Kristalle des Monohydrats, während nach Marignac[490]) bei 50° trikline Kristalle der wasserfreien Verbindung sich abscheiden.

Die Dichte des Hydrosulfats beträgt nach Spring[492]) bei 13° 2,435. Hieraus berechnet sich das Molekularvolumen für $Na_2H_2(SO_4)_2$ = 98,6, das kleiner ist als die Summe der Molekularvolumina des neutralen Sulfats und der Schwefelsäure. Der Zerfall des Hydrosulfats in Säure und neutrales Sulfat geht also unter Volumvermehrung vor sich. Spring hat Versuche darüber angestellt, ob bei sehr hohen Drucken ein derartiger Zerfall schon bei niedrigeren Wärmegraden (oberhalb 30°) eintritt. Dies war nicht der Fall, wie auf Grund des Le Chatelierschen Prinzips wahrscheinlich war, da Erhöhung des Druckes die Reaktion bewirken wird, bei der Volumverkleinerung eintritt. Dagegen ergab sich bei der Pressung saurerer Sulfate mit höherem Wassergehalt (Spring führt eine Verbindung $5NaHSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ an) Trennung in einen wasser- und säurereicheren Teil und einen säureärmeren, der bei Versuchen bei 40° etwa der Zusammensetzung des Hydrosulfats entsprach. Bei 80° konnte auch etwas neutrales Natriumsulfat nachgewiesen werden.

Die spezifische Zähigkeit der Lösungen des Natriumhydrosulfats bezogen auf Wasser = 1 ist von Moore[493]) bei 18° gemessen worden:

Konz.:	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0 Mole im Liter
Zähigk.:	1,059	1,100	1,260	1,622	2,874

Die Dichte wäßriger Lösungen wurde von Marignac[472]) untersucht:

Proz.:	3,23	6,26	11,50	21,05
d_4^{20}:	1,0236	1,0472	1,0917	1,1705

Das Äquivalentleitvermögen hat Barth[421]) bei 25° bestimmt:

Verdünnung:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	311,9	366,2	408,3	449,9	488	513

Der hohe Wert des Leitvermögens und seine starke Zunahme mit der Verdünnung zeigt, daß in der Lösung neben Na·-Ionen nicht nur HSO_4'-Ionen, sondern mit zunehmender Verdünnung mehr und mehr H·-Ionen vorhanden sind.

Die Bildungswärme des Hydrosulfats aus den Elementen wird von Thomsen[494]) zu 267,4, von Berthelot[451]) zu 269,1 Cal angegeben. Bei der Neutralisation von 1 Äquivalent H_2SO_4 mit 1 Äquivalent NaOH werden 14,75 Cal frei. Für die Lösungswärme des Stoffes in 200 Molen Wasser hat Thomsen +1,2, Berthelot dagegen bei Verwendung von 330—660 Molen —0,8 Cal gefunden. Die Verdünnungswärme ist nach Thomsen für eine Lösung von 2 g-Äquivalent Salz in 10 Molen Wasser beim Verdünnen auf

20	50	100	200	400	600 Mole
+0,436	+0,520	0,558	+0,702	+0,972	+1,19 Cal.

Ein weiteres saures Sulfat $Na_3H(SO_4)_2$ ist von d'Ans[495]) wasserfrei und als Monohydrat erhalten worden.

Beim Erhitzen von Natriumhydrosulfat bildet sich durch Austritt von 1 Molekel Wasser aus 2 Molekeln des Salzes **Natriumpyrosulfat,** $Na_2S_2O_7$. Die gleiche Verbindung entsteht auch bei Behandlung von Natriumsulfat mit Schwefeltrioxyd. Umgekehrt findet beim Glühen Zerfall in diese beiden Komponenten statt.

Bei der Elektrolyse konzentrierter Natriumsulfatlösungen entsteht **Natriumpersulfat,** $Na_2S_2O_8$. Die Elektrolyse muß zur Vermeidung von Zersetzungen bei niedriger Temperatur und hohem Anodenpotential durchgeführt werden. In fester Form kann aber das Natriumsalz hierbei nicht direkt gewonnen werden wie das Kaliumsalz, da das Natriumpersulfat leichter löslich ist als Natriumsulfat, also nicht auskristallisiert. Man erhält es daher besser durch Umsetzung von Ammoniumpersulfat mit Soda in festem Zustande durch Verreiben oder in konzentrierter Lösung. Nach Loewenherz[496]) kann man das Natriumsalz dann beim Versetzen mit Alkohol oder durch Eindampfen im Vakuum kristallisiert erhalten. S. auch D.R.P. 172508.

Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3$, bildet sich u. a. bei der Einwirkung von Schwefel auf Natriumsulfit durch direkte Addition und wird technisch vornehmlich aus dem Calciumsulfid der Sodarückstände, welches durch Oxydation an der Luft in Thiosulfat übergeht, durch Umsetzung mit Natriumsulfat gewonnen, wobei der gebildete Gips ausfällt. Aus der Lösung kristallisiert das monokline Pentahydrat. In dieser Form kommt das Salz gewöhnlich in den Handel. In wasserfreier Form kann es auch durch Überleiten von Luft über wasserfreies, pulvriges NaSH bei 100—150° gewonnen werden.[496a])

Das spezifische Gewicht des festen anhydrischen Salzes ist nach Gerlach[497]) bei mittlerer Temperatur bezogen auf Wasser von 4° 1,667, das des Pentahydrats nach Kopp[498]) 1,736, nach Dewar[499]) bei 17° 1,729, bei der Temperatur der flüssigen Luft 1,7635. Parmentier und Amat[501]) geben an, daß die Verbindung dimorph ist und in einer nadelförmigen und einer prismatischen Modifikation existiert (s. w. u.). Die spezifische Wärme der anhydrischen Substanz beträgt nach Pape[502]) zwischen 25 und 100° 0,221, die des Pentahydrats nach Trentinaglia[500]) zwischen 11 und 44° 0,4447, flüssig zwischen 13 und 98° 0,569.

Die Bildungswärme aus den Elementen wird von Berthelot für die wasserfreie Substanz zu 256,3[447]) oder 262,6 Cal[503]) angegeben. Thomsen[494]) fand für das Pentahydrat 265,1 Cal. Nach Berthelot werden bei der Auf-

lösung des Anhydrids in 400 Molen Wasser bei 15° 1,7 Cal frei, während bei der Auflösung des 5-Hydrats bei 11° 10,8, nach Thomsen 11,4 Cal gebunden werden. Die Hydratationswärme beläuft sich also auf etwa 13 Cal.

Der kleinste Brechungsexponent beträgt für die Na-Linie 1,4886, der mittlere 1,5079, der größte 1,5360. Der Winkel der optischen Achsen wird von Dufet[504]) zu 80° 40′ angegeben.

Löslichkeit. Hydrate. Außer dem gewöhnlichen Pentahydrat bildet Natriumthiosulfat noch eine ganze Reihe anderer Hydrate, die von Young, Mitchell u. Burke[509]) dargestellt und näher untersucht worden sind. Diese Forscher unterscheiden im ganzen 13 kristallinische Formen, nämlich:

ein Anhydrid $Na_2S_2O_3$,
ein $^1/_2$-Hydrat $2Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$,
drei 1-Hydrate $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$,
ein $^4/_3$-Hydrat $3Na_2S_2O_3 \cdot 4H_2O$,
ein $^3/_2$-Hydrat $2Na_2S_2O_3 \cdot 3H_2O$,
zwei 2-Hydrate $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$,
ein 4-Hydrat $Na_2S_2O_3 \cdot 4H_2O$,
zwei 5-Hydrate $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$,
ein 6-Hydrat $Na_2S_2O_3 \cdot 6H_2O$.

Die Beziehungen zwischen den verschiedenen Formen sind besonders verwickelt, und ihre Feststellung war noch dadurch erschwert, daß nicht nur Unterkühlungen, sondern auch Überhitzungen sehr häufig beobachtet wurden. Die Umwandlungen der Hydrate ineinander finden im allgemeinen nur gruppenweise statt, so daß die genannten Forscher aus der Reihe der Hydrate verschiedene Gruppen aussonderten und durch die Bezeichnungen primär und sekundär usw. unterschieden. Alle Übergangspunkte wurden als Schnittpunkte von Löslichkeitskurven bestimmt, viele davon auch unmittelbar gemessen. Es ergab sich so:

prim.	5-Hydrat	$\rightleftarrows$ prim. 2-Hydrat	48,17°
„	„	, Schmelzpunkt	48,45°
„	2-Hydrat	$\rightleftarrows$ Anhydrid	68,5°
sek.	5-Hydrat	$\rightleftarrows$ sek. 4-Hydrat	30,22°
(„	„	$\rightleftarrows$ prim. 2-Hydrat	30,46°)
(„	4-Hydrat	$\rightleftarrows$ prim. 2-Hydrat	31,50°)
„	„	$\rightleftarrows$ sek. 1-Hydrat	40,65°
„	„	Schmelzpunkt	41,65°
„	1-Hydrat	$\rightleftarrows$ Anhydrid	56,5°
tert.	6-Hydrat	$\rightleftarrows$ tert. $^3/_2$-Hydrat	14,25°
„	„	$\rightleftarrows$ quart. $^4/_3$-Hydrat	14,3°
„	„	Schmelzpunkt	14,35°
„	$^3/_2$-Hydrat	$\rightleftarrows$ tert. 1-Hydrat	48,5°
„	1-Hydrat	$\rightleftarrows$ Anhydrid	61°
quart.	$^4/_3$-Hydrat	$\rightleftarrows$ „	58°
quint.	2-Hydrat	$\rightleftarrows$ quint. 1-Hydrat	27,5°
„	1-Hydrat	$\rightleftarrows$ „ $^1/_2$-Hydrat	43°
„	$^1/_2$-Hydrat	$\rightleftarrows$ Anhydrid	70°

Von den zahlreichen Löslichkeitsmessungen seien hier nur diejenigen des primären (gewöhnlichen) 5-Hydrats, des primären 2-Hydrats und des Anhydrids wiedergegeben (Lösl. = g $Na_2S_2O_3$ in 100 g Lösung):

Temp.	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45°
Lösl. 5-Hydr.	33,4	35,3	37,4	39,1	41,2	43,2	45,2.	47,7	50,8	55,3
Lösl. 2-Hydr.	52,7	53,4	53,9	54,6	55,2	56,0	57,1	58,2	59,4	60,7
Temp.	40	45	50	55	60	65	70	75	80°
Lösl. 2-Hydr.	59,4	60,7	62,3	63,9	65,7	68,0	—	—	—
Lösl. Anhydrid	67,4	67,6	67,8	68,2	68,5	68,8	69,1	69,4	69,9

Auch von Taylor[508]) ist die Löslichkeit des 5-Hydrats und des 2-Hydrats bestimmt worden.

Den Umwandlungspunkt 5-Hydrat ⇄ 2-Hydrat haben auch Trentinaglia[509]) sowie Richards und Churchill[510]) gemessen. Durch die Gegenwart fremder Stoffe in der mit den beiden Bodenkörpern in Berührung befindlichen Lösung wird er erniedrigt, und zwar nach Versuchen von Dawson u. Jackson[233a]) (mit Harnstoff als gelöstem Stoff) um 4,3° für 1 Mol in 1000 g Lösung.

Der eutektische Punkt für Eis und das (gewöhnliche) 5-Hydrat liegt nach Guthrie[507]) bei —11°. Die Löslichkeit beträgt in diesem Punkte 42,9 g in 100 g Wasser.

Das Pentahydrat schmilzt sehr leicht in seinem Kristallwasser und liefert sehr haltbare übersättigte Lösungen[506]), die beim Eintragen von Keimen des festen Salzes unter starker Wärmeentwicklung erstarren.

Die elektrische Leitfähigkeit der Schmelzen des Pentahydrats im Kristallwasser haben Küster und Thiel[505]) untersucht. Es ergab sich, daß zwischen Leitfähigkeit und Wassergehalt des angewandten Salzes Proportionalität herrscht.

Die Dichte der wäßrigen Lösungen wurde von Damien[511]) bestimmt:

Proz.:	6,88	8,03	10,03	15,41	20,85	25,78	33,64
d_4^{19}:	1,0553	1,0667	1,0830	1,1298	1,1785	1,2219	1,3012
Proz.:	42,27	53,05	57,56	63,71			
d_4^{19}:	1,4056	1,5247	1,5733	1,6371			

Für die Tensionsverminderung des Wassers von 100° durch Zusatz verschiedener Mengen des Salzes hat Tammann[177]) die folgenden Werte erhalten:

g $Na_2S_2O_3$ in 100 g Wasser:	8,91	13,95	25,25	32,86	41,31	47,51
mm:	16,0	26,0	48,5	64,2	83,4	97,9
g $Na_2S_2O_3$ in 100 g Wasser:	54,53	67,04	83,93	93,62	110,79	181,48
mm:	115,2	146,4	191,1	213,1	250,2	361,0

Auch für eine große Anzahl von anderen Temperaturen hat Tammann Messungsreihen ausgeführt.[512])

Die Siedetemperaturen der Lösungen verschiedener Konzentration bei 760 mm Druck sind von Gerlach[178]) bestimmt worden:

Temp.:	101	102	103	104	105	106	108	110°
g $Na_2S_2O_3$: 100 g H_2O:	14	27	39	49,5	59	68	86	104
Temp.:	112	114	116	118	120	122	124	126°
g $Na_2S_2O_3$: 100 g H_2O:	122	141,5	164	188	214,5	244	283	348

Die letzte Zahl bezieht sich auf die gesättigte Lösung.

Die Gefrierpunktserniedrigungen einiger Lösungen wurden von Richards und Faber[513]) untersucht ($c = g$ $Na_2S_2O_3$: 100 g H_2O, $C =$ Mol/1000 g H_2O, $t =$ Gefrierpunkt, Δ berechn. mol. Depression):

c:	3,198	6,396	8,470
t:	—0,855°	—1,590°	—1,980°
C:	0,202	0,404	0,535
Δ:	4,23°	3,93°	3,70°

Die Brechungsexponenten der Lösungen hat Bary[515]) untersucht. Die Löslichkeit des Salzes in Alkohol ist von Parmentier gemessen worden.[514])

Schwicker[429]) glaubte auch bei den gemischten Thiosulfaten des K und Na (s. unter K-Na-Sulfit) Isomerie nachweisen zu können. Das Doppelsalz bildet sich beim Kochen des entsprechenden gemischten Sulfits mit Ammoniumpolysulfid. Das spezifische Gewicht des Dihydrats soll bei 15° 1,970, für die isomere Form 1,930 betragen. Der Schmelzpunkt der einen Modifikation soll bei 57, der der anderen bei 62° liegen.

Das Natriumthiosulfat findet vielfache Verwendung. In der Photographie dient es zum „Fixieren" der Bilder. Diese Fähigkeit beruht auf der Eigenschaft des Salzes, mit Silbersalzen zu Doppelverbindungen zusammenzutreten, die leicht in Wasser löslich sind. Hierdurch gelingt es, die noch unveränderten Silbersalze aus der Schicht zu entfernen.

Als „Antichlor" wird es in der Bleicherei benutzt, um die schädlichen, vom Bleichen her noch in Geweben befindlichen Reste freien Chlors herauszuwaschen. Hierbei tritt folgende Reaktion ein:

$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaCl + 2H_2SO_4 + 6HCl$. In der entstehenden Lösung ist also das Chlor nur als Ion enthalten und somit unschädlich.

In der Maßanalyse macht man bei jodometrischen Bestimmungen von seiner Umsetzung mit Jod Gebrauch, die unter Bildung von Tetrathionat in folgender Weise verläuft: $2S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2J'$.

Die Lösungen des Thiosulfats sind sehr gut haltbar, zumal die konzentrierten. In verdünnten wird die Zersetzlichkeit bei Gegenwart selbst sehr schwacher Säuren, z. B. Kohlensäure aus der Luft, vergrößert, da die freie Thioschwefelsäure leicht in Schwefel und schweflige Säure zerfällt.

Die Spaltung des Natriumthiosulfats unter dem Einfluß von Mineralsäuren ist zuerst von Landolt[516]) studiert worden. Auf Zusatz von Säuren wird die Lösung des Thiosulfats nach einiger Zeit trübe durch Abscheidung von Schwefel, der die ersten Augenblicke gelöst bleibt. Wie v. Oettingen[517]) gefunden hat, verhalten sich die Logarithmen der Zeiten, welche bis zum Auftreten der Trübung vergehen, wie die Wasserstoffionenkonzentrationen der zugesetzten Säuren. Isohydrische Lösungen brauchen die gleiche Zeit. Es handelt sich hierbei um die katalytische Beeinflussung folgender Reaktion: $Na_2S_2O_3 = S + Na_2SO_3$, wie bereits Colefax[518]) gefunden hatte. Andererseits vermag, wie bereits erwähnt, Natriumsulfit Schwefel unter Bildung von Thiosulfat aufzunehmen. Wir haben also eine umkehrbare Reaktion, die v. Oettingen jedoch nicht bis zu einem Gleichgewichtszustande verfolgen konnte. Wie zu erwarten, wenn der Vorgang im Sinne der obenstehenden Gleichung sich abspielt, wird das Auftreten der Trübung auf Zusatz von Säure verzögert, wenn das andere Spaltungsprodukt, Natriumsulfit, von vornherein hinzugegeben wird.

Bei der Elektrolyse von Natriumthiosulfatlösungen können verschiedene Substanzen je nach den Versuchsbedingungen entstehen. Den Mechanismus der hierbei sich abspielenden Prozesse hat Thatcher[519]) aufzuklären versucht. Es zeigte sich, daß in neutraler Lösung an platinierten Platinelektroden quantitativ Tetrathionat gebildet wird, wenn man dafür Sorge trägt, das entstehende Tetrathionat gegen Sauerwerden der Lösung zu schützen, da sonst Bildung von SO_3''-Ion und dessen Oxydation zu SO_4'' eintritt. In stark alkalischen Lösungen andererseits wird durch Hydrolyse das Auftreten von Trithionat bewirkt, das leicht zu SO_4'' weiter oxydiert wird. Als Schutzmittel zur Erhaltung der schwach alkalischen Reaktion der Lösung kann man einen Überschuß von Calciumcarbonat oder J'-Ion (z. B. in Form von Jodkalium) anwenden. Die Wirkungsweise des letzteren erklärt sich nach Thatcher so, daß der bei Sauerwerden der Lösung auftretende Sauerstoffüberschuß an der Elektrode sofort dazu verbraucht wird, Jodion in Jod überzuführen, welches sich dann mit Thiosulfat in bekannter Weise zu Tetrathionat umsetzt. Die elektrolytische Oxydation des Thiosulfats zu Tetrathionat ist ein sekundärer Vorgang, indem das zur Anode wandernde S_2O_3'' durch den dort vorhandenen Sauerstoff in S_4O_6'' umgewandelt wird. Hierbei spielt das Elektrodenmetall die Rolle des Katalysators. Dementsprechend wurde gefunden, daß die Reaktion durch Zusatz von „Giften" aufgehoben oder verzögert werden kann. Jedoch ließe sich die Tetrathionatbildung auch als primärer Vorgang deuten, wenn man annimmt, daß die Gegenwart von J'-Ion das Potential so niedrig hält, daß keine Entladung von O'' stattfinden kann, während es zur Überführung von S_2O_3'' in S_4O_6'' ausreicht, wie aus der leichten Oxydierbarkeit von Thiosulfat durch Jod folgt. Das Elektrodenmetall ist wegen der an ihm auftretenden Überspannung für das Potential von maßgebendem Einfluß.

Bei der Oxydation von $Na_2S_2O_3$ mittels starkem Wasserstoffperoxyd fand Willstätter[520]), daß die Flüssigkeit zunächst deutlich alkalische Reaktion annimmt, die schwächer wird und ganz aufhört, sobald 2 Mole des Wasserstoffperoxyds hinzugefügt sind. Aus der Flüssigkeit scheidet sich beim Eindampfen Sulfat ab, während aus der Mutterlauge Trithionat in guter Ausbeute und großer Reinheit erhalten werden kann. Dieser Befund steht im Gegensatz zu der Annahme Nabls[521]), daß bei steter Neutralisation des entstehenden Alkalis zunächst sich Tetrathionat bildet, das bei Gegenwart von freiem Alkali sogleich in ein Gemisch von Di- und Tetrathionat sowie von Sulfat übergeht.

Natriumdithionat, $Na_2S_2O_6$, entsteht durch Umsetzung des Bariumsalzes (s. dasselbe) mit Sodalösung. Es kommt als Dihydrat (Otto und Holst[522])) und als Hexahydrat vor (Kraut[523])).

Das spezifische Gewicht des festen Dihydrats beträgt nach Topsoe[524]) 2,189. Die Brechungsexponenten[525]) betragen für Na-Licht nach v. Lang: 1,4820; 1,4953; 1,5185.

Die Bildungswärme der wasserfreien Verbindung wurde von Thomsen[526]) zu 398,8 Cal bestimmt. Bei der Auflösung des anhydrischen Salzes in 400 Molen Wasser werden 5,4, des Dihydrats 11,65 Cal absorbiert. Die Hydratationswärme beträgt danach 6,3 Cal.

Tammann[177]) hat die Dampfspannungserniedrigung des Wassers bei 100^0 auf Zusatz der folgenden Mengen des Dithionats zu 100 g H_2O bestimmt:

g:	15,03	32,93	37,14	53,40	60,86
mm:	20,3	49,6	56,4	84,7	98,7

Das Äquivalentleitvermögen bei 25° hat Ostwald[527]) bei den folgenden Verdünnungen gemessen:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	109,6	116,1	120,6	123,4	126,7	130,4

Natriumtrithionat, $Na_2S_3O_6$, entsteht außer bei der bereits erwähnten Zersetzung des Thiosulfats durch Wasserstoffperoxyd nach Willstätter[520]) und der Elektrolyse von Thiosulfat in saurer oder alkalischer Lösung nach Thatcher[519]) auch durch Erhitzen einer Lösung von Natriumquecksilberthiosulfat $Na_2Hg(S_2O_3)_2$, das hierbei in Trithionat und Schwefelquecksilber sich spaltet (Spring[528])). Willstätter hat ebenso wie Villiers[529]) Kristalle eines Trihydrats erhalten, die letzterer aus Schwefeldioxyd und Thiosulfat darstellte. Das Salz bildet durchsichtige Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Die Bildungswärme aus den Elementen ist von Berthelot[530]) in wäßriger Lösung zu 393,6 Cal bestimmt worden. Die Lösungswärme des Trihydrats in 675 Molen Wasser ergab sich bei 10° zu —10,1 Cal.

Natriumtetrathionat, $Na_2S_4O_6$, wird aus Thiosulfat und Jod dargestellt (s. S. 275) und fällt aus der Lösung durch Zusatz von Alkohol aus. Kessler[531]) führte die Oxydation des Thiosulfats mit Kupferchlorid aus.

Durch Wasserstoff kann das Tetrathionat wieder in Thiosulfat zurückverwandelt werden im Sinne der Gleichung:

$$2Na^{\cdot} + S_4O_6'' + H_2 = 2Na^{\cdot} + 2S_2O_3'' + 2H^{\cdot}.$$

Die entstehenden Wasserstoffionen, die eine weitere Zersetzung des Thiosulfats in Sulfit und Schwefel bedingen würden, müssen durch Calciumcarbonat oder durch Verwendung alkalischer Lösungen unschädlich gemacht werden. In alkalischer Lösung erleidet das Tetrathionat auch bei niedrigeren Temperaturen als beim Siedepunkt, wie gewöhnlich angegeben, Zerfall durch Hydrolyse in Thiosulfat neben sehr wenig Sulfit. Erst bei Anwendung der 8 fachen Menge Natronlauge liefert das Tetrathionat auch Sulfit in merklicherer Menge (Thatcher[519])).

Über die Analysenmethode s. Richardson und Aykroyd.[532])

Die Bildungswärme des Natriumtetrathionats beträgt nach Berthelot[530]) in wäßriger Lösung 387,2 Cal. Bei der Auflösung des Dihydrats in 620 Molen Wasser bei 9,6° werden 9,5 Cal verbraucht.

Pentathionsaures Natrium ist in reinem Zustande noch nicht erhalten worden.

Amidosulfosaures Natrium, $NH_2 \cdot SO_3Na$, wurde von Berglund[533]) aus dem Bariumsalz (s. dasselbe) durch Umsetzung mit Natriumsulfat in leicht löslichen Kristallen erhalten. Durch Abspaltung von Ammoniak bei 160 bis 170° geht es in **imidoschwefelsaures** Salz über, $NH(SO_3Na)_2$, dessen Konstitutionsformel dem Pyrosulfat entspricht:

$$\begin{matrix} O_2S\langle^{ONa}_{OH} \\ O_2S\langle^{OH}_{ONa} \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} O_2S\langle^{ONa} \\ \quad\quad\rangle O \\ O_2S\langle_{ONa} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} O_2S\langle^{ONa}_{NH_2} \\ O_2S\langle^{NH_2}_{ONa} \end{matrix} = NH_3 + \begin{matrix} O_2S\langle^{ONa} \\ \quad\quad\rangle NH \\ O_2S\langle_{ONa} \end{matrix}.$$

Das Salz kann nach Divers und Haga[534]) aus einem Gemisch von 2 Molen Natriumnitrit und 3 Molen Soda durch Behandeln mit Schwefeldioxyd bis zum Eintritt saurer Reaktion gewonnen werden. Erwärmung und saure

Reaktion sind zu vermeiden, da sonst Hydrolyse eintritt. Das Salz bildet ein Dihydrat.

Durch Ersatz des H-Atoms durch Na, z. B. mittels Natronlauge, kann man ein basisches Salz erhalten. Die Lösung desselben reagiert stark alkalisch. Bei 27,5° löst sich etwa 1 Teil des Salzes in 5,4 Teilen Wasser. Die Löslichkeit nimmt mit Temperatursteigerung erheblich zu. Durch Alkohol wird die Verbindung aus wäßriger Lösung gefällt. Sie kristallisiert der Analyse nach mit 12 Molekeln Wasser. Beim Erhitzen zerfällt das Salz in Schwefel, Stickstoff und Natriumsulfat (Berglund, Divers und Haga).

Auf ähnliche Weise wie das imidoschwefelsaure Salz kann man nach Divers und Haga[535]) auch das **nitriloschwefelsaure Natrium** [$N(SO_3Na)_3$] als Pentahydrat darstellen, indem man Natriumnitrit und Soda in geeigneten Gewichtsverhältnissen mit Schwefeldioxyd bei 50—60° behandelt. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, zersetzt sich aber sehr schnell.

Neutralisiert man die bei der Einwirkung von SO_2 aus Nitrit und Soda entstehende Lösung nach 1/4 stündigem Stehen mit konzentrierter Lösung von Natriumcarbonat, so kann man das durch partielle Zersetzung gebildete **hydroxylamindisulfosaure Natrium**[536]) erhalten, das durch Natronlauge in das basische Salz $N(ONa)(SO_3Na)_2 \cdot 3H_2O$ umgewandelt werden kann. Die Löslichkeit bei 20° beträgt etwa 77 g in 100 g Wasser. Die Lösung, die leicht Übersättigungserscheinungen aufweist, reagiert stark alkalisch.

Auch **hydroxylamintrisulfosaures Natrium**[537]), $N(OSO_3Na)(SO_3Na)_2 \cdot 2H_2O$, sowie **stickoxydschwefligsaures**[538]) Natrium von der empirischen Formel $Na_2SO_3 \cdot 2NO$ haben Divers und Haga dargestellt.

Natriumselenit, Na_2SeO_3, kann durch Erhitzen von Chlornatrium mit seleniger Säure gewonnen werden.[539]) Aus der Lösung in Wasser kristallisiert oberhalb 60° anhydrisches Salz, bei gewöhnlicher Temperatur ein Pentahydrat aus.[540]) Die Bildungswärme aus den Elementen in wäßriger Lösung wurde von Thomsen zu 238,4 Cal bestimmt.

Aus den Angaben über das Hydroselenit (Berzelius) geht nicht zur Genüge hervor, ob die untersuchte Substanz in der Tat $NaHSeO_3$ oder Pyroselenit $Na_2Se_2O_5$ gewesen ist.

Natriumselenat, Na_2SeO_4, entspricht dem Sulfat in der Bildung eines Dekahydrats, das mit dem Glaubersalz isomorph ist. Die Darstellung des Salzes gelingt am einfachsten auf elektrochemischem Wege durch elektrolytische Oxydation des Selenits mit oder ohne Zusatz von Chromat nach E. Müller.[541]) Man verwendet ein Platinblech als Anode, einen Platindraht als Kathode und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur so lange, bis die Lösung aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod und Selen mehr fällt (diese Reaktion ist charakteristisch für die selenige Säure, die im Gegensatz zur schwefligen Säure stark oxydierende Eigenschaften besitzt). Das Auftreten eines dem Dithionat entsprechenden Nebenprodukts, welches in Analogie mit den Versuchsergebnissen von Foerster und Frießner[542]) bei der elektrolytischen Oxydation von Natriumsulfit zu erwarten gewesen wäre, wurde nicht beobachtet.

Außer dem Dekahydrat ist nur das Anhydrid bekannt. Folgende Löslichkeiten sind von Meyerhoffer[543]) auf Grund der Löslichkeitskurven von Funk[544]) interpoliert:

für das 10-Hydrat:

Temperatur:	0°	10°	20°	30°
g Na_2SeO_4 : 100 g H_2O:	13,25	25	43,5	78,5

für das Anhydrid:

Temperatur:	40	50	60	70	80	90	100°
g Na_2SeO_4 : 100 g H_2O:	82,5	80	78	76	74	73	72,75.

Das Diagramm von Funk besteht aus zwei Kurven, die sich bei ungefähr 32°, Löslichkeit 85 g in 100 g H_2O, schneiden. Hier liegt also der Umwandlungspunkt des Dekahydrats in das Anhydrid. Die Löslichkeit des 10-Hydrats steigt mit der Temperatur sehr steil an, während die der wasserfreien Verbindung mit steigender Temperatur ebenso wie beim Sulfat fällt.

Das Äquivalentleitvermögen bei 25° hat Walden[104]) gemessen:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	100,0	105,7	111,0	114,6	117,5	120,3.

Die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen wurde in wäßriger Lösung von Thomsen[545]) zu 262,3 Cal gefunden. Für das Hydroselenat $NaHSeO_4$ beträgt sie 203,2 Cal.

Natriumtellurat, Na_2TeO_4, ist nur als Dihydrat bekannt. Die Gleichgewichtsverhältnisse scheinen hier durch die Schwerlöslichkeit des Salzes, sowie durch das Auftreten mehrerer verschiedener Modifikationen erheblich komplizierter zu sein als im Falle des Selenats (Funk[544])). Bei kathodischer Polarisation werden Natriumtellurit- und -telluratlösung weitgehend zu elementarem Tellur reduziert.[541])

Natriumhyponitrit, $Na_2N_2O_2$, kann durch Reduktion von Natriumnitrit erhalten werden. Als Reduktionsmittel läßt sich u. a. Natriumamalgam verwenden (Jackson[546]), Divers[547])). Bei Gegenwart starker Natronlauge ist die konzentrierte Lösung des Hyponitrits sehr beständig. Das feste Salz kann mit Alkohol aus der Lösung gefällt werden. Auch mit Schwefeldioxyd bildet sich Hyponitrit, wenn man die zunächst aus Nitrit und Soda entstehenden schwefelhaltigen Substanzen (s. vorher) bei 30° hydrolysiert. Durch Behandeln der Lösung mit Soda und Kali in bestimmten Gewichtsmengen wurde nach 30stündigem Stehen das Maximum der Hyponitritausbeute erreicht. Nach längerer Zeit beginnt schon wieder Zersetzung (Divers und Haga[548])).

In Wasser löst sich das Salz unter Wärmeentwicklung. Es kristallisiert mit 5 Molekeln Wasser, die an der Luft oder im Exsikkator entweichen und das beständigere wasserfreie Salz zurücklassen. Bei 300° schmilzt es unter Zersetzung. Hantzsch und Kaufmann[547]) haben die Leitfähigkeit der Lösungen gemessen, jedoch ließen sich keine konstanten Werte beobachten, da die Leitfähigkeit mit der Zeit infolge hydrolytischer Spaltung sich ändert. Die Gefrierpunktserniedrigung entspricht dem Molargewicht $Na_2N_2O_2$.

Natriumnitrit, $NaNO_2$, M.-G. 69,01, wird im großen durch Reduktion von Nitrat erhalten. Bei der Farbstoffabrikation wird es in großen Mengen gebraucht. Die Reduktion des Nitrats wird mit Metallen (vornehmlich Blei oder Eisen), mit Schwefel, mit Kohle oder mit S- oder C-haltigen Verbindungen ausgeführt. Auch durch elektrolytische Reduktion kann Nitrit erhalten werden.[549])

Auch umgekehrt, durch Oxydation sauerstoffärmerer Stickstoffverbindungen läßt sich Nitrit darstellen, so beim Einleiten nitroser Gase, die einen Überschuß von NO enthalten, in Natronlauge oder Sodalösung (Divers[547])) oder durch Einwirkung von Sauerstoff auf Ammoniak bei Gegenwart von Platinasbest und Umsetzung des so gebildeten Ammoniumnitrits mit Natronlauge.

Das hierbei wieder in Freiheit gesetzte Ammoniak kann von neuem in den Betrieb zurückgeleitet werden (Warren[550]).

Das Salz schmilzt nach Divers[547]) bei 213°. Die Löslichkeit beträgt bei 15° 83,3 g in 100 g Wasser.

Für die Dichte der wäßrigen Lösungen fand Boguski[551]) bei 19,93° die folgenden Werte:

Proz.:	2,63	4,94	10,00	16,22	20,11
$d^{19,93}_{19,93}$:	1,0174	1,0328	1,0673	1,1116	1,1401
Proz.:	25,43	29,41	34,35	39,71	48,89
$d^{19,93}_{19,93}$:	1,1809	1,2124	1,2527	1,2989	1,3451

Die Tensionsverminderung des Wassers bei 100° hat Tammann[177]) für die folgenden Gehalte an Nitrit auf 100 g H_2O beobachtet:

g:	3,02	6,33	10,67	23,31	31,62	46,76	56,85	72,28	105,58	111,71
mm:	10,1	22,1	37,1	83,7	112,7	164,3	194,0	234,2	306,1	318,3

Die Äquivalentleitfähigkeit bei 25° wurde von Roczkowsky und Niementowsky[552]) sowie von Schümann[553]) gemessen:

v:	32	64	128	256	512	1024	
Λ:	103,2	105,6	108,5	111,3	114,1	117,5	(R. u. N.)
Λ:	102,0	104,4	107,2	109,6	110,8	113,0	(Sch.)

Ein Vergleich mit den Zahlen für Chlornatrium lehrt, daß das Salz nur in sehr geringem Maße hydrolysiert sein kann. Dem entspricht die Beobachtung von Ley[554]), daß die Verbindung in CO_2-freiem Wasser gelöst gegen Lackmus eben alkalisch, gegen Phenolphtaleïn neutral erscheint. Da nach Friedenthal[555]) und Salm[556]) der „Neutralpunkt" der Phenolphtaleïnlösung bei einer Normalität der Wasserstoffionen von 10^{-9} liegt, muß die OH'-Konzentration dieser Lösungen der Größenordnung nach etwa 10^{-5} normal sein.

Die Löslichkeit des Salzes in absolutem Äthylalkohol gibt Lobry de Bruyn[260]) bei 19,5° zu 0,31 g in 100 g Lösungsmittel an.

Natriumnitrat, $NaNO_3$, M.-G. 85,01, kommt in der Natur in mächtigen Lagern als Chilisalpeter vor. Wie diese Salpeterlager sich gebildet haben, ist noch eine offene Frage. Möglicherweise ist das Nitrat durch Oxydation stickstoffhaltiger organischer Stoffe (Guano, Seetang) mit oder ohne Zuhilfenahme des atmosphärischen Stickstoffes entstanden, vielleicht durch Einwirkung von Bakterien. Nach Ostwald[557]) läßt das Auftreten nur höchster Oxydationsstufen — Jod findet sich im Chilisalpeter als Jodat, Chlor als Perchlorat — die Vermutung zu, daß die Bildung des Chilisalpeters unter Umständen stattgefunden hat, unter denen die Luft besonders reich an Ozon gewesen sein mag. Das Auftreten von Jodverbindungen überhaupt scheint auf die Entstehung aus Seewasser oder Seepflanzen hinzudeuten.

Der rohe Chilisalpeter (auch Caliche genannt) ist vornehmlich durch Ton und Sand verunreinigt. Von diesen Bestandteilen kann er leicht durch Umkristallisieren befreit werden, da die Löslichkeit des Salzes mit der Temperatur sehr erheblich ansteigt. Eine Analyse des weißen Caliche sei hier nach Machattie[558]) angeführt:

$NaNO_3$	$NaJO_3$	NaCl	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$	Unlösl.	H_2O
70,92	1,90	22,39	1,80	0,51	0,87	0,92	0,99 Proz.

Von Chloriden wird die Substanz zweckmäßig durch Zusatz von Salpetersäure und Erhitzen befreit, wobei die Salzsäure sich vollständig verflüchtigt. Bei der Verarbeitung auf Salpetersäure wird Schwefelsäure zur Reinigung verwandt.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt nach kalorimetrischen Bestimmungen von Carnelley bei 316°.[119, 120] Durch direkte Beobachtung mittels eines Quecksilberthermometers fanden Person[559] 310,5°, Carnelley[120] 319°, während Braun[560] mit Thermoelement 314°, Carveth[561] 318°, Lorenz[561a] 310° erhielt. Der Erstarrungspunkt wurde von Schaffgotsch[562] mittels des Quecksilberthermometers zu 313° festgelegt. Das spezifische Gewicht fand Krickmeyer[138] bei 20° bezogen auf Wasser von 4° zu 2,267, Retgers[137] bei 15° zu 2,265. 1 ccm des geschmolzenen Salzes wiegt bei der Temperatur t (zwischen 320 und 515°) 2,12—0,0007 t g.[561a]

Natriumnitrat kristallisiert in würfelähnlichen Rhomboedern und ist mit Kalkspat isomorph, der in der Lösung von Salpeter weiterwächst.

Mit Kaliumnitrat ist die Mischbarkeit begrenzt. Während aus der wäßrigen Lösung der beiden Nitrate Mischkristalle erhalten werden, die je eine Komponente nur in ganz geringen Mengen, weniger als 1 Proz., enthalten, können beim Zusammenschmelzen der beiden Salze immerhin Mischungen mit größeren Gehalten gewonnen werden. Im Gegensatz zu den früher erwähnten Halogeniden ist aber auch im geschmolzenen Zustande die Mischbarkeit nicht vollständig. Nach Versuchen von Hissink[563] besteht in der Reihe eine Lücke etwa zwischen 24 und 85 Mol-Prozenten Kaliumnitrat, d. h. Natriumnitrat kann nur 24 Proz., Kaliumnitrat nur etwa 15 Proz. der anderen Komponente in isomorpher Mischung aufnehmen. Carveth[561] fand bei der Untersuchung der Schmelzen der beiden Salze einen eutektischen Punkt bei 54,5 Gewichtsprozenten KNO_3 und 218°. Die ermittelten Erstarrungspunkte sind folgende:

Gew.-Proz. KNO_3:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Erstarrungstemp.:	308	293	276	259	240	224	228	248	277	308	337°

Die spezifische Wärme von $NaNO_3$ beträgt zwischen 27 und 59° nach Schüller[444] 0,2650, für das vorher geschmolzene Salz nach Regnault[445] 0,2782, im flüssigen Zustande nach Person[564] zwischen 320 und 430° 0,41. Die Schmelzwärme wurde ebenfalls von Person bei 310,5° für ein Mol der Verbindung zu 5,5 Cal bestimmt. Die Bildungswärme aus den Elementen fand Thomsen[494] zu 111,25, Berthelot[565] zu 110,7 Cal. Die Neutralisationswärme von 1 Mol Salpetersäure mit 1 Mol Natronlauge ergab sich nach Thomsen zu 13,68, nach Berthelot zu 13,5 Cal. Es ist dies die typische Wärmetönung bei der Vermischung starker einbasischer Säuren mit starken einsäurigen Basen in verdünnter Lösung, ein Wert, der der Bildung von 1 Mol H_2O aus $H^{\cdot} + OH'$ entspricht und daher immer dann auftritt, wenn Säure und Base weitgehend elektrolytisch dissoziiert, das entstehende Salz aber nicht merklich hydrolytisch gespalten ist. Die Lösungswärme von 1 Mol $NaNO_3$ in 200 Molen Wasser beobachtete Thomsen[566] zu —5,0, Berthelot[275] bei 10 bis 15° in 235—470 Molen Wasser zu —4,7 Cal. Der Wärmeabsorption bei der Auflösung entspricht eine Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur. Die Verdünnungswärme einer Lösung von 2 Molen Salz in 12 Molen Wasser untersuchte Thomsen. Es ergaben sich folgende Zahlen beim Verdünnen auf:

Mole H_2O:	50	100	200	400
Wärmetönung:	—2,262	—3,288	—3,860	—4,192 Cal.

Die Kristalle des Natriumnitrats sind stark doppelbrechend. Die Brechungsexponenten für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl wurden von

	Schrauf[567])	Cornu[568])	Kohlrausch[569])
zu n_0:	1,5874	1,5852	1,5854
n_e:	1,3361	1,3348	1,3369

für die D-Linie ermittelt.

Die elektrische Leitfähigkeit des Salzes bestimmte Foussereau[570]) bei verschiedenen Temperaturen. $\varkappa$ bedeutet das Leitvermögen (reziproker Wert des Widerstandes in Ohm) von 1 ccm der Substanz:

Temp.:	52°	100°	200°	
$\varkappa$:	$0{,}662 \cdot 10^{-12}$	$0{,}170 \cdot 10^{-10}$	$0{,}176 \cdot 10^{-7}$	
Temp.:	250°	289°	300°	356°
$\varkappa$:	$0{,}654 \cdot 10^{-6}$	$0{,}155 \cdot 10^{-4}$	0,441	0,666

Die beiden letzten Zahlen gelten für das geschmolzene Salz im flüssigen Zustande. Hierfür fanden etwas abweichend Braun[571]) bei 314° den Wert 1,22, Bouty und Poincaré[572]) 1,097 rez. Ohm.

Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Salzes gegen Luft fand Quincke[453]) zu 78,8 dynen/cm.

Von Hydraten beschreibt Ditte[573]) ein Heptahydrat, das bei — 15,7° schmelzen soll. Der eutektische Punkt zwischen Eis und anhydrischem Salz liegt nach De Coppet[462]) bei — 18,5°. Die Löslichkeit beträgt hier 58,5 g in 100 g Wasser. Die folgenden Zahlen sind von Meyerhoffer[574]) aus der Löslichkeitskurve interpoliert, die auf den Daten von Berkeley[575]) beruht:

Temp.:	0	10	20	30	40	50°
Lösl.:	73	80,5	88	96,2	104,9	114 g/100 g H_2O
Temp.:	60	70	80	90	100	119°
Lösl.:	124,6	136	148	161	175,5	208,8 g/100 g H_2O.

Die Temperatur 119° entspricht dem Siedepunkte der gesättigten Lösung bei 736 mm Druck. Für das Natriumnitrat existiert ebenso wie für das Chlorat (vgl. S. 258) ein zweiter Siedepunkt der gesättigten Lösung, der von Smits[370]) realisiert wurde und bei 310° liegt. Étard[576]) hat die Löslichkeiten bis zum Schmelzpunkte des Salzes, 313°, weiter verfolgt und gibt für das Temperaturintervall von 64—313° zur Berechnung der Löslichkeit die Interpolationsformel: g $NaNO_3$/100 g Lösung $= 58{,}5 + 0{,}1666 \cdot (t - 64°)$.

Gerlach[178]) hat die Siedetemperaturen für verschiedene Konzentrationen bestimmt und gibt die folgende Tabelle (c = g $NaNO_3$/100 g H_2O):

t:	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110°
c:	9	18,5	28	38	48	58	68	78,8	89	99,5
t:	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120°
c:	110,5	121,5	133	144,5	156	168,5	181	194	207,5	222

Die letzte Zahl bezieht sich auf die gesättigte Lösung.

Die Dichte der wäßrigen Lösungen bestimmten Barnes und Scott[577]) bei 20,1° bezogen auf Wasser von 4°:

Proz.:	1,59	4,24	7,04	9,67	11,92	17,37	23,24	31,72	35,65	42,05
$d_4^{20,1}$:	1,0096	1,0273	1,0468	1,0656	1,0819	1,1228	1,1696	1,2407	1,2765	1,3380

Page und Keightley[578]) geben bei 15,6° den Wert 1,3783 für die Konzentration 45,78 g in 100 g Wasser an.

Die spezifische Zähigkeit der Lösungen, bezogen auf die des Wassers bei der Versuchstemperatur als Einheit, bestimmte Arrhenius[476]) für die Normallösung bei 17,6° zu 1,051, Mützel[580]) bei 20° zu 1,1044. Reyher[158]) fand bei 25°:

Mol/lit.:	1/1	1/2	1/4	1/8
Zähigkeit:	1,0655	1,0259	1,0122	1,0069

Die Diffusionskoeffizienten für wäßrige Lösungen hat Scheffer[581]) bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gemessen:

Mol Liter:	1,255	0,220	0,600	0,122	0,398	0,122	1,375	0,122
Temp.:	2,5	2,5	10,5	10,5	11,5	11,5	13	13°
qcm/Tage:	0,57	0,62	0,76	0,83	0,82	0,86	0,77	0,90

Für die spezifischen Wärmen der Lösungen von Natriumnitrat in Wasser werden folgende Zahlen angegeben:

Proz.:	2,3	4,5	14,4	14,4
Temp.:	18	18—52	16—55	17—89°
Spez. Wärme:	0,975	0,9560	0,959	0,950
Beobachter:	Thomsen[175])	Marignac[582])	Teudt[174])	Teudt

Proz.:	15,9	26,2	26,2	32,1
Temp.:	18—52	15—52	18—90	18°
Spez. Wärme:	0,8702	0,826	0,836	0,769
Beobachter:	Marignac	Teudt	Teudt	Thomsen

Proz.:	39,6	46,9	46,9
Temp.:	—	14—55	16—87°
Spez. Wärme:	0,7369	0,708	0,721
Beobachter:	Person[583])	Teudt	Teudt

Die Tensionen der wäßrigen Lösungen bei 0° untersuchte Dieterici[175]) bei folgenden Konzentrationen (c = g $NaNO_3$ in 100 g Wasser):

c:	8,49	16,98	33,96	56,94	67,92
mm:	4,483	4,363	4,146	3,953	3,749

Smits[174]) fand bei der gleichen Temperatur folgende Tensionsverminderungen auf Zusatz der angegebenen Mengen $NaNO_3$ zu 100 g H_2O:

g:	0,43821	0,76709	2,8803	7,0864	23,968	34,499	62,244
mm:	0,00718	0,01257	0,04578	0,11042	0,33126	0,46119	0,79056.

Bei 100° zeigten sich folgende Erniedrigungen der Dampfspannung (Tammann[177])):

g:	6,16	11,02	22,50	37,11	46,53	59,00	64,81	75,81	88,40	117,37
mm:	15,8	30,2	61,0	98,4	120,2	151,2	161,5	182,6	205,0	255,4

Auch für eine Reihe anderer Temperaturen und Konzentrationen liegen Messungen von Tammann sowie von Nicol[581]) vor.

Aus Dampfdruckmessungen von $NaNO_3$-Lösungen bei 25° berechneten Lincoln und Klein[584a]) das scheinbare Molekulargewicht M des Natriumnitrats in der Lösung (C = g $NaNO_3$/100 g H_2O; f″ = Dampfdruck der Lösung, f = Dampfdruck des Wassers bei 25° = 23,76 mm, $\mu = (f - f'')/f \cdot C$):

C	f″	μ	M
75,65	18,54	2,92	48,13
49,53	20,05	3,15	48,18
32,48	21,21	3,31	48,63
11,69	22,78	3,53	48,91

Das scheinbare Molekulargewicht entspricht weitgehender Dissoziation, doch weist seine Abnahme (an Stelle von Zunahme) mit steigender Konzentration darauf hin, daß noch andere Einflüsse — wohl Hydratation — in Betracht kommen müssen.

Für die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von $NaNO_3$ fanden Leblanc und Noyes[585]):

g $NaNO_3$/100 g H_2O:	4,267	8,535
Gefrierpunkt:	— 1,655°	— 3,040°
Mol $NaNO_3$/1000 g H_2O:	0,5015	1,0030
Berechn. mol. Depression:	3,30°	3,03°

Ferner liegen Beobachtungen von Loomis[586]), sowie für die konzentrierten Lösungen von Jones, Barnes und Hyde[587]) vor (c' = g $NaNO_3$/100 ccm Lösung; C' = Mol/lit.; t = Gefrierpunkt; Δ = berechn. mol. Depression):

c':	0,0851	0,2127	0,4255	1,7018	4,25	8,509
t:	— 0,355°	— 0,0866°	— 0,1722°	— 0,6689°	— 1,621°	— 3,150°
C':	0,0100	0,0250	0,0500	0,2000	0,500	1,000
Δ:	3,6°	3,46°	3,44°	3,345°	3,24°	3,15°

Für die Siedepunktserhöhungen gibt Smits[174]) die folgenden Zahlen an (c = g $NaNO_3$/100 g H_2O; C = Mol/1000 g H_2O; t = Siedepunktserhöhung; Δ = ber. mol. Erhöhung):

c:	0,3931	0,7250	3,785	7,343
t:	0,044°	0,080°	0,398°	0,771°
C:	0,0462	0,0852	0,445	0,863
Δ:	0,95°	0,94°	0,90°	0,89°

Das Äquivalentleitvermögen der wäßrigen Lösungen bei 18° wurde von Kohlrausch und Maltby[189]) bei folgenden Konzentrationen gemessen und daraus die Dissoziationsgrade α berechnet:

Mol/Liter:	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005
Λ:	105,33	104,55	104,19	103,53	102,85	101,89	100,06
α:		99,3	98,9	98,3	97,6	96,7	95,0

Mol/Liter:	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	3
Λ:	98,16	95,66	91,43	87,24	82,28	74,05	65,86	54,5	46,0
α:	93,2	90,8	86,8	82,8	78,1	70,3	62,5	51,8	43,7

Ostwald untersuchte die Äquivalentleitfähigkeit bei 25° für die folgenden Verdünnungen[372]):

lit./Mol:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	108,2	111,8	114,7	117,5	119,4	120,1

Der Temperaturkoeffizient der $^1/_{100}$-normalen Lösung beträgt nach Kohlrausch[588]) pro Grad für die Temperaturen von 18—26° 0,0226. Déguisne stellt für die Zunahme des Leitvermögens zwischen 2 und 34° zur Berechnung aus den bei 18° gefundenen Werten die Interpolationsformel auf[589]):

$$\varkappa_t = \varkappa_{18} [1 + c \cdot (t-18) + c' \cdot (t-18)^2].$$

Für c und c' wurden bei den folgenden Normalitäten n die Werte erhalten:

n:	0,0001	0,001	0,01	0,05
c:	0,02228	0,02204	0,02189	0,02181
c':	0,0000734	0,000080	0,0000728	0,000076.

Aus Überführungsversuchen an Natriumnitratlösungen ergaben sich die folgenden Überführungszahlen n für das Anion:

Mol/lit.:	0,5	0,3—0,1	4	5,7
t:	19°	12°	9°	Zimmertemp.
n:	0,629	0,614	0,600	0,588
	Bein[590]	Hittorf[591]		

Die Brechungsexponenten der Lösungen hat Borgesius[592] bei 22° für die Natriumlinie an Lösungen mit dem Prozentgehalt p festgelegt:

p:	0,132	0,530	2,103
$(n-n_0)/p$:	0,001160	0,001136	0,001110.

Siehe auch Miers und Isaac.[374])

Die Löslichkeit von Natriumnitrat in Äthylalkohol wurde von Schiff[594]) bei 15° gemessen:

Proz. Alk.:	10	20	30	40	60	80
g $NaNO_3$/100 g Lösungsmittel:	65,3	48,8	35,5	25,8	11,4	2,7

Bodländer[595]) fand bei 13° folgende Werte:

Proz. Alk.:	0	4,02	10,5	17,0	19,9
g $NaNO_3$/100 g Lösungsmittel:	81,8	74,9	62,3	52,4	45,4

Bei 16,5° ergaben sich folgende Zahlen:

Proz. Alk.:	0	8,0	14,6	20,2	26,4	37,9	43,4	50,7	70,1	74,8
Löslichkeit:	82,7	71,0	57,8	48,9	38,5	27,5	23,2	15,9	5,43	1,93

Für absoluten Alkohol fand Lobry de Bruyn[228]) bei 25° die Löslichkeit zu 0,036 g in 100 g C_2H_6O.

In absolutem Methylalkohol beobachtete Lobry de Bruyn[596]) bei 19,5° 0,41 g in 100 g des Lösungsmittels, in 98 prozentigem bei 19,5° 0,38 g. Schiff[594]) gibt für 40 prozentigen Methylalkohol bei 15° 32,3 g an.

Die Löslichkeit in wäßrigen Acetonlösungen hat Taylor[597]) bei 30° untersucht (c = g $NaNO_3$ in 100 g Lösungsmittel):

Proz. Aceton:	0	5	9,09	20	30	40	50	60	70	80	90
c:	96,6	88,6	82,9	67,0	54,1	42,5	32,1	22,8	15,3	7,64	2,02

Bathrick[598]) studierte die Löslichkeit bei 40°:

Proz. Aceton:	0,0	8,47	16,8	25,2	34,3	44,1	53,9	64,8	76,0	87,6
c:	105	91,2	78,3	66,4	57,9	46,2	32,8	23,0	10,8	3,2

Über relative Löslichkeitserniedrigungen anderer indifferenter Stoffe in wäßrigen Natriumnitratlösungen siehe unter NaCl (S. 233).

Natriumnitrat ist stark hygroskopisch. Kortright[593]) gibt an, daß Zerfließen eintritt, sobald die Tension des Wasserdampfes in der Luft etwa 13 mm beträgt. Mit dieser Tatsache hängt zusammen, daß Salpeterlager nur an so wenigen Stellen der Erde gefunden werden. In der Tat herrscht in der Gegend, in der der Chilisalpeter sich findet (Provinz Taragala an der chilenisch-peruanischen Grenze) derartiger Wassermangel, daß überhaupt keine Pflanzen dort angetroffen werden. Jahrelang fällt dort kein Regen.

Wesentlichste Verwendung findet das Salz als direkt benutzbares Düngemittel. Das Düngen muß aber stets unmittelbar vor der Zeit erfolgen, in welcher die Pflanze des Stickstoffs bedarf, da der Boden Nitrate nicht wie

die übrigen für den Pflanzenwuchs wesentlichen Stoffe (Kalium, Ammoniak und Phosphorsäure) zurückzuhalten vermag.

Zur Herstellung von Schießpulvern kann das Natriumnitrat nicht benutzt werden, da infolge seiner Zerfließlichkeit die Pulver feucht werden würden, es wird daher zu diesem Zwecke mittels Kaliumchlorids in Kaliumnitrat übergeführt. In großem Maßstabe wird das Salz ferner auf Nitrit verarbeitet, das, wie erwähnt, für die Farbstoffabrikation von hervorragender Bedeutung ist.

Natriumhypophosphit, NaH_2PO_2, entsteht bei der Einwirkung von Natronlauge auf Phosphor neben Phosphorwasserstoff oder bei der Umsetzung des Calcium- oder Bariumsalzes mit konzentrierter Sodalösung in alkoholischer Lösung. Da das Salz beim Erhitzen Phosphorwasserstoff entwickelt — Rammelsberg[599]) stellte für die Zersetzung die Gleichung auf: $5NaH_2PO_2 = 2PH_3 + H_2 + Na_4P_2O_7 + NaPO_3$ —, kann es leicht zu Explosionen Anlaß geben. Es wirkt stark reduzierend.

Die Leitfähigkeiten bei 18 und 52° hat Arrhenius[105]) bestimmt und daraus die Werte der Temperaturkoeffizienten a für die mittlere Temperatur von 35° in der nachstehenden Tabelle berechnet:

Mol/Liter	0,5	0,1	0,01	0,001	1 : ∞
Λ_{18}	486	602	686	731	750
Λ_{52}	926	1167	1349	1430	1468
$a_{35} \cdot 10^4$	266	276	284	281	281

Aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Arrhenius die elektrolytische Dissoziationswärme des Salzes in $^1/_{10}$-normaler Lösung zu +0,196 Cal. Die Neutralisationswärme ergibt bei 21,5° den Wert $NaOH + H_3PO_2 = 15,160$ Cal, während der mit Hilfe der Dissoziationswärme berechnete 15,46 Cal beträgt. Die Bildungswärme aus den Elementen in Lösung bestimmte Thomsen zu 198,4 Cal.[600])

Natriumphosphite. Dinatriumhydrophosphit, Na_2HPO_3, wird beim Neutralisieren von phosphoriger Säure mit Soda aus der Lösung als sehr zerfließliches Pentahydrat erhalten. Die Bildungswärme aus den Elementen fand Thomsen[601]) zu 285,1 Cal. Die Neutralisationswärme beim Vermischen von 1 Mol phosphoriger Säure mit 2 Molen NaOH ergab sich zu 28,45 Cal. Die Lösungswärme der anhydrischen Verbindung, die durch Stehen des Hydrats über Schwefelsäure dargestellt werden kann, in 550 Molen Wasser ergab +9,15, die des Pentahydrats in 550 Molen Wasser —4,6 Cal (Amat[602])). Daraus berechnet sich die Wärmetönung bei der Hydratation zu 13,7 Cal. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt nach Amat bei 53°. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und weitgehender Oxydation zu Phosphat.

Das Natriumdihydrophosphit, NaH_2PO_3, bildet sich als 2,5-Hydrat aus der Lösung, die beim Neutralisieren von H_3PO_3 mit 1 Mol NaOH unter Verwendung von Methylorange als Indikator (s. unter NaH_2PO_4) entsteht. Das Salz scheidet sich nach dem Einimpfen eines Kristalls aus der leicht übersättigten Lösung oder nach dem Abkühlen auf — 23° ab. Die Bildungswärme aus den Elementen wurde von Thomsen[601]) zu 333,8 Cal, die Wärmetönung bei der Neutralisation von 1 Mol H_3PO_3 mit 1 Mol NaOH zu 14,83 Cal bestimmt. Bei der Auflösung des anhydrischen Salzes in 550 Molen Wasser werden nach Amat[602]) bei 12—15° 0,75 Cal frei, bei der Lösung des 2,5-Hydrats bei 15° 5,3 Cal absorbiert. Die Hydratationswärme beträgt also 6,05 Cal.

Durch Erhitzen der wasserfreien Verbindung auf etwa 160° entsteht nach Amat das Dinatriumdihydropyrophosphit, $Na_2H_2P_2O_5$, das beim Erwärmen der Lösung leicht wieder in das Natriumdihydrophosphit zurückverwandelt wird. Durch Umkristallisieren hat Amat mikroskopische Kristalle darstellen können, welche die Ebene des polarisierten Lichtes drehen. Die Bildungswärme aus den Elementen wurde zu 599 Cal bestimmt. Bei der Auflösung von 1 Mol des Salzes in 550 Molen Wasser werden 0,3 Cal entwickelt.

Natriumhypophosphate. Bei der Neutralisation des durch Zerfließen von Phosphor an feuchter Luft entstehenden Säuregemisches, das Unterphosphorsäure enthält, mit Natriumcarbonat unter Anwendung von Methylorange als Indikator bildet sich das Hexahydrat des Dinatriumdihydrohypophosphats, $Na_2H_2P_2O_6$, dessen Löslichkeit in kaltem Wasser etwa 2,2, in heißem etwa 20 Proz. beträgt (Salzer[603]). Die Hauptbrechungsexponenten der Kristalle hat Dufet[604]) gemessen. Für die D-Linie ergaben sich die Werte 1,4855, 1,4897 und 1,5041. Die Lösung zeigt schwach saure Reaktion. Aus der Leitfähigkeit der Lösung schließen Rosenheim, Stadler und Jacobsohn[605]), daß der Verbindung die einfache Molekulargröße $NaHPO_3$ zukomme, also ein Derivat des vierwertigen Phosphors vorliege.

Durch Behandeln dieses Salzes mit einem Überschuß von Natriumcarbonat bildet sich das neutrale Natriumhypophosphat, $Na_4P_2O_6$, das als Dekahydrat kristallisiert. Die Löslichkeit beträgt nach Salzer etwa 2 g in 100 g Wasser. Die Lösung zeigt deutlich alkalische Reaktion. Die Brechungsexponenten hat Dufet für die Na-Linie zu 1,4777, 1,4822 und 1,5036 bestimmt.

Durch Vermischen gleicher Teile Tetra- und Dinatriumhypophosphat entsteht nach Salzer ein Trinatriumhydrohypophosphat, das als 9-Hydrat kristallisiert und sich in Wasser mit alkalischer Reaktion löst. Die Löslichkeit beträgt etwa 4,5 g in 100 g Wasser bei Zimmertemperatur. Dufet maß die Brechungsexponenten für die D-Linie zu 1,4653, 1,4738 und 1,4804.

Natriumphosphate. Trinatriumorthophosphat, Na_3PO_4, entsteht aus der Dinatriumverbindung durch Absättigen mit der berechneten Menge Natronlauge. Das Salz kann als wasserfreie Verbindung, als 7-[606]), 10-[607]) und 12-Hydrat erhalten werden. Die Dichte der anhydrischen Substanz beträgt nach Clarke[443]) im Mittel bei 17,5° 2,536, des bei gewöhnlicher Temperatur stabilen 12-Hydrats 1,620, nach Dufet[604]) 1,6445. Der Umwandlungspunkt dieses Hydrats (in 10-Hydrat oder Anhydrid?) wird von Richards und Churchill[510]) zu 73,3° angegeben. Der Punkt wurde ebenfalls als Fixpunkt für die Thermometrie vorgeschlagen. Die Löslichkeit beträgt für das 12-Hydrat als Bodenkörper bei 15° 10,5 g in 100 g Wasser (Schiff[608])). Die Lösung reagiert infolge weitgehender hydrolytischer Spaltung in $Na_2HPO_4 + NaOH$ stark alkalisch. Der Gehalt an OH'-Ion wurde von Salm[609]) mittels Indikatoren in n/10-Lösung zu 0,023 Mol/lit. ermittelt, entsprechend einem Hydrolysengrad von 23 Proz. auf Na oder nahezu 70 Proz. auf PO_4 berechnet. Aus der Reaktionsgeschwindigkeit der Esterverseifung durch eine etwas verdünntere Trinatriumphosphatlösung ergibt sich nach Shields[609a]) bei 25° sogar eine fast vollständige Hydrolyse, so daß in verdünnter Lösung Trinatriumphosphat kaum noch existenzfähig ist.

Die Dichte der wäßrigen Lösungen wurde von Schiff untersucht:

Proz.:	1,90	3,80	4,64	7,60	9,51
d_{15}^{15}:	1,0193	1,0393	1,0495	1,0812	1,1035.

Die Tensionserniedrigung des Wassers bei 100° durch Zusatz von Phosphat hat Tammann[177]) für die angegebenen Konzentrationen gemessen:

$g\ Na_3PO_4/100\ g\ H_2O$:	6,16	10,42	17,47	24,65	34,53	45,31
mm:	12,5	21,6	31,5	43,4	55,1	69,8

Das Äquivalentleitvermögen bei 25°, bezogen auf $^1/_3$ Na_3PO_4, hat Walden[613]) untersucht:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	104,2	114,4	120,6	123,2	123,3	122,1.

Da die Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung sich der Null nähert und schließlich sogar eine Verminderung des Wertes eintritt, schließt Walden, daß das Salz, wie ja auch die alkalische Reaktion beweist, hydrolytisch zerfällt.

Die Brechungsexponenten für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl bei dem 12-Hydrat hat Baker[610]) für die Na-Linie zu 1,4486 und 1,4539, Dufet[604]) zu 1,4458 und 1,4524 bestimmt.

Die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen haben Berthelot und Louguinine[611]) zu 452,4 Cal ermittelt. Bei der Neutralisation von 1 Mol Phosphorsäure mit 3 Molen Natronlauge werden nach Thomsen 34,03, nach Berthelot 33,6 Cal frei (vgl. w. u. bei Dinatriumphosphat). Die Lösungswärme des 12-Hydrats bestimmte Joly[612]) bei 18—20° für die Auflösung in 670 Molen Wasser zu —14,5 Cal.

Dinatriumhydroorthophosphat, Na_2HPO_4, ist als 12-Hydrat das gewöhnliche Natriumphosphat des Handels, das bei der Neutralisation von Phosphorsäure mit Natriumcarbonatlösung entsteht.

Die Dichte des 12-Hydrats beträgt nach Clarke[443]) im Mittel 1,537, bei der Temperatur der flüssigen Luft nach Dewar[499]) 1,545. Die spezifische Wärme des Salzes wurde von Person[614]) für den kristallisierten Zustand zwischen — 20 und 2° zu 0,454, für den geschmolzenen zwischen 44 und 97° zu 0,758 bestimmt. Die Bildungswärme aus den Elementen gibt Thomsen[601]) zu 413,9, Berthelot und Louguinine[611]) zu 414,9 Cal an. Die Lösungswärme eines Dihydrats (?) fand Thomsen[566]) in 400 Molen Wasser zu —0,4 Cal, des 12-Hydrats zu —22,8, während Pfaundler[615]) für das 7-Hydrat —11,0, für das 12-Hydrat —22,9 Cal erhielt. Die Hydratationswärme berechnet sich nach Pfaundler beim Übergang der wasserfreien Verbindung in das 12-Hydrat zu 28,0, nach Thomsen zu 28,47 Cal. Die Schmelzwärme des 12-Hydrats beobachtete Person[616]) bei 36,1° für ein Mol zu 23,9 Cal.

Die Hauptbrechungsexponenten bestimmte Dufet[604]) für das 12-Hydrat in bezug auf die D-Linie zu 1,4321, 1,4361 und 1,4373, für das 7-Hydrat zu 1,44115, 1,4424 und 1,4526.

Von Hydraten des Dinatriumhydrophosphats sind mit Sicherheit nur das 12- und 7-Hydrat bekannt, von denen das letztere oberhalb 36° stabil ist. Für niedrigere Temperaturen ist die Löslichkeit des Salzes mit dem 12-Hydrat als Bodenkörper von Mulder[617]) festgelegt worden:

Temp.:	0	10	20	30°
Lösl.:	2,5	3,9	9,3	24,1 g Na_2HPO_4 in 100 g Wasser.

Der Umwandlungspunkt in das 7-Hydrat liegt nach Person[616]) bei 36,4°, nach Baur[618]) bei etwa 36,6°, nach Tilden[619]) bei 35°. Über den Bodenkörper bei höheren Temperaturen kann zurzeit noch nichts Sicheres ausgesagt

werden. Nach den Angaben von Mulder ist bis etwa 100° ein stetes Anwachsen der Löslichkeit mit der Temperatur zu beobachten, während von da an die Löslichkeit abnimmt (g Na_2HPO_4 in 100 g H_2O):

Temp.:	40	52,7	59	70	78,5	85	99	105	105,6	106,4°
Lösl.:	63,9	84,5	90,9	94,9	95,7	97,2	98,8	82,5	80,7	79,2

Den eutektischen Punkt für Eis und 12-Hydrat fand Guthrie[620]) bei −0,9° und einem Gehalt der Lösung von 1,9 g wasserfreiem Salz auf 100 g Wasser.

Die Dissoziationsspannungen des Kristallwassers im 12-Hydrat beim Zerfall in das 7-Hydrat hat Frowein[621]) gemessen:

Temp.:	6,80	10,82	15,00	17,28	20,15	23,02	27,00°
Druck:	4,61	6,38	8,84	10,53	13,09	16,19	21,58 mm Hg

Aus diesen Werten ergibt sich die Bindungswärme des Wassers für dieses Intervall zu 2,221 Cal, während Pfaundler[615]) durch direkte Bestimmung 2,234 fand.

Die Dichte der wäßrigen Lösungen ist von Schiff[622]) bei 19° untersucht worden:

Proz.:	0,46	0,92	1,39	1,85	2,10	2,78	4,20
d_{19}^{19}:	1,0067	1,0114	1,0160	1,0198	1,0220	1,0292	1,0442.

Die spezifische Wärme der Lösungen in 100 und 200 Molen Wasser hat Marignac[582]) zwischen 24 und 55° gemessen:

Proz.:	3,8	7,3
spez. Wärme:	0,9345	0,9617.

Tammann[177]) hat die Tensionsabnahme des Wassers bei 100° auf Zusatz der folgenden Mengen des Salzes zu 100 g H_2O gemessen:

g:	7,52	17,06	21,46	26,51	30,74	34,42	48,70	53,58	78,97	84,12
mm:	12,8	28,2	34,3	40,5	46,1	49,0	66,8	74,0	111,8	121,0.

Gerlach[178]) bestimmte die Siedetemperaturen der Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen (g Na_2HPO_4/100 g H_2O):

Konz.:	8,6	17,2	34,4	51,4	68,4	85,3	102,1	110,5
Temp.:	100,5	101	102	103	104	105	106	106,5°

Die letzten beiden Werte scheinen übersättigten Lösungen zu entsprechen.

Die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen sind von Loomis[278]) gemessen worden (c = g Na_2HPO_4/100 g H_2O, C = Mol/1000 g H_2O, t = Gefrierpunkt, Δ = berechn. mol. Depression):

c:	0,1423	0,2846	0,7116	1,424
t:	−0,0499°	−0,0969°	−0,2304°	−0,4345°
C:	0,01001	0,02003	0,05008	0,1002
Δ:	5,0°	4,84°	4,60°	4,34°.

Die Depression entspricht einer ternären, in der verdünntesten Lösung sehr weitgehenden Dissoziation (in $Na^{\cdot} + Na^{\cdot} + HPO_4''$).

Die Äquivalentleitfähigkeit der Lösungen ergab bei 18° nach Foster[279]) in den angegebenen Konzentrationen (c = Mol $^1/_3$ Na_2HPO_4 im Liter) die Werte:

c:	0,001	0,002	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1	0,5	1,0
Λ:	58,4	57,7	55,5	54,0	50,2	48,0	44,0	33,5	28,0,

während Walden[613]) bei 25° für die Verdünnungen v (bezogen auf $^1/_2$ Na_2HPO_4), die folgenden Zahlen erhielt:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	85,1	90,7	95,6	98,5	99,8	100,7.

Der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens wird von Foster für die Normallösung und die mittlere Temperatur von 22° (gemessen zwischen 18 und 26°) zu 0,0236 angegeben.

Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert schwach alkalisch. Durch elektrometrische Messung (Friedenthal[555]), Salm[556])) ergibt sich für die $^1/_{10}$-normale Lösung eine Konzentration von $1,3 \cdot 10^{-9}$ Mol/lit. an H·-Ion $= 7,7 \cdot 10^{-6}$ an OH'-Ion, also eine sehr geringe Hydrolyse, in Übereinstimmung mit der von Shields[609a]) beobachteten sehr geringen Verseifungsgeschwindigkeit von Estern durch Dinatriumhydrophosphatlösung. Diese Stufe entspricht annähernd dem Umschlag von Phenolphtaleïn, und daher kommt es, daß es gelingt, mit Phenolphtaleïn als Indikator die Phosphorsäure als anscheinend zweibasische Säure zu titrieren. Das Salz ist also bei gewöhnlicher Temperatur in seiner Lösung beständig, da die Neigung des HPO_4''-Anions, in H_2PO_4' überzugehen, bei weitem nicht so stark ausgeprägt ist, wie die Tendenz des PO_4'''-Ions zur Bildung von HPO_4''. Dem entspricht auch die Änderung der Wärmetönung bei fortschreitender partieller Neutralisation der Phosphorsäure mit Natronlauge. Während bei der Einwirkung der ersten Molekel NaOH 14,83 Cal entwickelt werden und dieser Wert für die zweite Molekel auf 27,08 Cal ansteigt, mithin annähernd die gleiche Wärmemenge frei wird, wächst der Betrag für die dritte Molekel nur noch auf 34,03 Cal (Thomsen). Der Zuwachs beträgt also nur etwa die Hälfte. Die Hydrolyse der Verbindung nimmt naturgemäß mit Steigerung der Temperatur zu, was Boidin[623]) durch besondere Versuche bestätigte.

Beim Erwärmen verliert das Dinatriumphosphat zunächst sein Kristallwasser und geht dann in Pyrophosphat über. Die Umwandlung ist bereits bei 300° vollständig.

Natriumdihydroorthophosphat, NaH_2PO_4, bildet sich aus der Dinatriumverbindung beim Behandeln mit Phosphorsäure. Es wurde als Mono- und Dihydrat erhalten. Das spezifische Gewicht des ersteren beträgt nach Schiff[624]) 2,040, die Dichte des 2-Hydrats nach Dufet[604]) 1,9096. Das Monohydrat ist dimorph, beide Kristallformen gehören dem rhombischen System an. Die Hauptbrechungsexponenten bestimmte Dufet für die Na-Linie und fand für das Dihydrat 1,44005, 1,4629 und 1,48145, für das Monohydrat die Werte 1,4557, 1,4852 und 1,4873.

Bei der Bildung der Substanz aus den Elementen in wäßriger Lösung werden nach Berthelot[625]) 355,0 Cal frei. Bei der Neutralisation von 1 Mol Phosphorsäure durch 1 Mol Natronlauge werden nach Thomsen 14,83, nach Berthelot 14,7 Cal entwickelt.

Die Löslichkeit des Salzes beträgt nach Joly und Dufet[626]) bei 0° 59,9, bei 18° 84,6 g in 100 g Wasser.

Die Tensionsverminderung des Wassers durch Natriumdihydrophosphat hat Tammann[177]) bei 100° bestimmt:

g NaH_2PO_4/100 g H_2O:	10,51	24,34	40,23	59,88	80,42	129,8
mm:	17,9	37,0	57,2	81,7	107,5	169,9.

Die Gefrierpunktserniedrigungen ergaben sich aus Untersuchungen von Petersen.[627])

Für das Äquivalentleitvermögen der Lösungen fand Walden[613]) bei 25° die folgenden Werte (v = lit./Mol NaH_2PO_4):

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	74,6	77,7	80,3	82,2	84,1	86,1.

Den Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens bestimmte Arrhenius[105]) für die mittlere Temperatur von 35° (gemessen zwischen 18 und 52°) für:

die Normalitäten	0,01	0,1	0,5
zu	0,0276	0,0294	0,0282.

Die Dissoziationswärme in wäßriger Lösung für 35° hat Arrhenius[105]) aus den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zu + 0,386 Cal für die $^1/_{10}$-normale Lösung berechnet.

Déguisne[589]) beobachtete zwischen 2° und 34° für die Konzentrationen n ($^1/_3$·Mol/lit) die nach der Formel $\varkappa_t = \varkappa_{18}\,[1 + c\,(t-18) + c'\,(t-18)^2]$ berechneten Temperaturkoeffizienten:

n	0,0001	0,001	0,01	0,1
c	0,02431	0,02406	0,02366	0,0237
c'	0,0001163	0,0001045	0,0001014	0,0001052

Die wäßrige Lösung reagiert sauer. Der Hydrolysengrad wurde von Salm[556]) mittels Gasketten gegen $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ normale Salzsäure bestimmt; es ergab sich im Mittel für die n/$_{10}$-Lösung eine Konzentration von $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ normal an H·-Ion. Dieser Wert entspricht annähernd dem Umschlagspunkte von Methylorange, und deshalb gelingt es, bei Verwendung dieses Indikators die Phosphorsäure mit Natronlauge scheinbar als einbasisch zu titrieren. Mit Hilfe der n/10-Lösungen des Dinatriumhydrophosphats und des Mononatriumdihydrophosphats, von denen also, wie erwähnt, das eine eben alkalisch, das andere eben sauer reagiert, ist es möglich, in der Nähe des wirklichen Neutralpunkts, der bei der H·-Ionenkonzentration 10^{-7} liegt (Leitfähigkeit des reinen Wassers), Lösungen mit genau festgelegtem H·- und OH'-Gehalt herzustellen, ein Kunstgriff, den zuerst Szily[628]) angegeben hat, und den Friedenthal[555]) und Salm[556]) für die Feststellung der Umschläge der Indikatoren verwandt haben.

Beim Erwärmen verliert das Mononatriumphosphat zunächst bei 100° sein Kristallwasser, geht sodann unter weiterer Entwässerung bei etwa 200° in die Verbindung $Na_2H_2P_2O_7$ über, um sich schließlich bei noch höherer Temperatur in Metaphosphat $NaPO_3$ umzuwandeln (Graham[629])).

Natriumpyrophosphat, $Na_4P_2O_7$, entsteht als wasserfreies Salz, wie bereits erwähnt, beim Erhitzen des Dinatriumhydrophosphats Na_2HPO_4 als weiße Masse. Der Schmelzpunkt wurde von Carnelley[129]) zu ungefähr 888, von Le Chatelier[630]) zu 957 und in einer späteren Abhandlung zu 970°[122]) angegeben. Die Dichte beträgt nach Schroeder[92]) 2,534, nach Clarke[443]) 2,373. Die spezifische Wärme des vorher geschmolzenen Salzes bestimmte Regnault[445]) zwischen 17 und 98° zu 0,2283. Die Lösungswärme in 800 Molen Wasser fand Thomsen[566]) zu + 11,85 Cal.

Beim Umkristallisieren der anhydrischen Substanz aus Wasser entsteht das 10-Hydrat des Salzes, dessen Dichte nach Playfair und Joule[491]) 1,836, nach Clarke[443]) 1,773, nach Dufet[604]) 1,824 beträgt. Die Lösungswärme

des Hydrats in 800 Molen Wasser wurde von Thomsen[566]) zu — 11,67 Cal beobachtet, woraus die Hydratationswärme bei der Umwandlung der wasserfreien Verbindung in das 10-Hydrat zu 23,52 Cal folgt. Die Kristalle gehören dem monoklinen System an. Die Hauptbrechungsexponenten hat Dufet für die Na-Linie zu 1,4499, 1,4525 und 1,4604 bestimmt.

Die Löslichkeit des 10-Hydrats in Wasser ist von Poggiale[631]) gemessen worden:

Temperatur:	0	10	20	30	40	50	60	70	80°
g $Na_4P_2O_7$/100 g H_2O:	3,2	3,9	6,2	9,9	13,5	17,4	22	25,5	30 g

Die Dichte der wäßrigen Lösungen hat Fouqué[632]) studiert. Die Tensionsverminderung des Wassers bei 100° ist von Tammann[177]) für die folgenden Konzentrationen ermittelt worden:

g $Na_4P_2O_7$/100 g H_2O:	13,50	18,47	23,99	28,50	33,08
mm:	13,4	17,1	20,7	23,7	27,7

Das Äquivalentleitvermögen bei 25° hat Walden[613]) gemessen:

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	79,9	90,3	100,3	109,5	115,4	118,1

Das Leitvermögen ist nicht identisch mit dem des Salzes Na_2HPO_4, so daß also die P_2O_7''-Ionen in verdünnter Lösung beständig sind, was auch aus Fällungsreaktionen hervorgeht.

Die Lösung des Salzes in Wasser reagiert schwach alkalisch.

Das Dinatriumdihydropyrophosphat, $Na_2H_2P_2O_7$, bildet sich aus dem Mononatriumorthophosphat NaH_2PO_4 beim Erwärmen auf etwa 200°. Von dem Salz ist die anhydrische Form, ferner ein Tetra-[633]) und ein Hexahydrat[634]) beschrieben. Für letzteres hat Dufet[604]) das spez. Gew. zu 1,848, die Hauptbrechungsexponenten für die Na-Linie zu 1,4599, 1,4645 und 1,4649 ermittelt.

Die Lösung des Salzes reagiert sauer. Beim Behandeln mit NaOH bildet sich das normale Tetranatriumpyrophosphat. Beim andauernden Erhitzen auf über 300° geht es in Metaphosphate über.

Von **Metaphosphaten** des Natriums sind mehrere Polymere bekannt, deren Studium in neuerer Zeit vornehmlich von Tammann[635]) und von Knorre[636]) durchgeführt worden ist. In der Literatur finden sich die Salze von fünf verschiedenen derartigen Säuren beschrieben, die als Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Hexametaphosphate angesprochen werden. Nach Untersuchungen von Warschauer[637]) sind die Dimetaphosphate aber als Tetraverbindungen anzusehen. Tammann hat durch eingehendes Studium der Tensionen, Gefrierpunktserniedrigungen und Leitfähigkeiten geschlossen, daß außer den polymeren Substanzen auch in großer Anzahl metamere Verbindungen existieren, so daß die Metaphosphate mit die verwickeltsten Isomerieerscheinungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie darbieten.

Das Natriummonometaphosphat, $NaPO_3$, erhält man nach v. Knorre am besten durch Eindampfen von Natriumnitrat mit Phosphorsäure unter Innehaltung bestimmter Gewichtsverhältnisse und Erhitzen des Rückstandes auf 330°. Das Salz wird häufig als Maddrellsches[638]) Salz bezeichnet, der diese Modifikation zuerst in Händen hatte. Es bildet eine weiße glasige Masse, die in Wasser so gut wie unlöslich ist, dagegen in Mineralsäuren sich löst. Der Schmelzpunkt liegt nach Carnelley[120]) bei 617 ∓ 2°. Geschmolzen geht es in die Hexa-Verbindung über.

Dimetaphosphat soll sich nach Fleitmann[639]) beim Erhitzen von Phosphorsäure mit dem Oxyd eines Schwermetalls (z. B. CuO) auf 400° und Umsetzung des entstandenen Salzes mit Schwefelnatrium bilden. Die Verbindung kristallisiert mit 2 Molekeln Wasser und ist in Wasser löslich (13,9 g in 100 g Wasser). Die Löslichkeit nimmt mit Temperatursteigerung nicht wesentlich zu. Jawein und Thillot[640]) haben die Gefrierpunktserniedrigungen in Wasser gemessen und hieraus das Molekulargewicht zu berechnen gesucht. Auf diese Weise gelangen sie zu dem Werte 121, also einfacher Molekulargröße. Da sie jedoch die Möglichkeit der Dissoziation gar nicht berücksichtigen, besagt diese Zahl naturgemäß nicht viel. Fleitmann schloß auf die zweibasische Natur der zugrunde liegenden Säure nur aus der Fähigkeit, Doppelsalze der Form $MM'P_2O_6$ zu liefern, worin M und M' einwertige Metallatome darstellen sollen. Bei Verwendung zweiwertiger Metalle wurden entsprechend zusammengesetzte Verbindungen erhalten. Diese Schlußfolgerung ist natürlich sehr anfechtbar. In der Tat konnte Warschauer nachweisen, daß in diesen Salzen Derivate der Tetrametaphosphorsäure vorliegen.

Natriumtrimetaphosphat, $(NaPO_3)_3$, wird nach v. Knorre am besten durch Erhitzen von 1 Teil Dinatriumhydroorthophosphat $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ mit 3 Teilen Ammoniumnitrat auf 300° gewonnen. Das Salz kristallisiert aus Wasser in Rhomboedern. Das spez. Gew. gibt Clarke[443]) zu 2,476 an. Die Lösung reagiert neutral.

Auf die dreibasische Natur der in diesem Salz enthaltenen Säure schloß bereits Fleitmann auf Grund der Gewichtsverhältnisse bei Doppelsalzbildung. Jawein und Thillot geben für das Molekulargewicht aus der Gefrierpunktsdepression die Zahl 103 an, die aber wieder aus dem oben angeführten Grunde nicht zutreffend ist. Dagegen hat Tammann[177]) aus den Tensionserniedrigungen des Wassers auf die Formel $(NaPO_3)_3$ geschlossen. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

g/100 g H_2O	9,23	14,63	16,23	20,71	35,58
mm	10,4	16,5	17,9	23,8	42,1

Zu dem gleichen Schluß gelangte Wiesler[641]) auf Grund der Leitfähigkeit der Verbindung. Die Differenz der Äquivalentleitvermögen bei den Verdünnungen 32 und 1024 = 30,1, spricht nach Ostwald-Walden[613]) für die dreifache Molekulargröße.

Die Überführungszahl des Anions bestimmte Wiesler zu 0,590, die Wanderungsgeschwindigkeit zu 70,4.

Natriumtetrametaphosphat liegt nach Warschauer in dem durch Umsetzung von Fleitmanns Kupferdimetaphosphat mit Natriumsulfid dargestellten vermeintlichen Dimetaphosphate (s. o.) vor. Die Formel Fleitmanns ist daher zu verdoppeln: $(NaPO_3)_4 \cdot 4H_2O$. Folgende Werte des Äquivalentleitvermögens ergaben sich für die wäßrige Lösung des Salzes bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	85,6	95,7	104,5	113,6	120,6	126,2

Die Differenz zwischen Λ_{32} und Λ_{1024} ergibt sich zu 40,6, d. h. die Verbindung besitzt die vierfache Molekulargröße. Die von Tammann bei 20° gefundenen Werte der Äquivalentleitfähigkeit ergeben nach Umrechnung auf 25° mit Hilfe des von Tammann beobachteten Temperaturkoeffizienten nahe mit den Zahlen Warschauers übereinstimmende Größen. So berechnet sich für v = 32 der Wert 76,2 (85,6), für v = 1024: 115,2 (126,2).

Die Überführungszahl des Anions ergab sich in Übereinstimmung mit älteren Versuchen von Hittorf[591]) zu 0,573, die Wanderungsgeschwindigkeit zu 72,3.

Von Natriumhexametaphosphaten sind besonders von Tammann eine ganze Reihe isomerer Substanzen beschrieben, die sich durch Verschiedenheit des Leitvermögens auszeichnen und die Natriumatome in verschiedener Weise, zum Teil in anionischen Komplexen, gebunden enthalten sollen. Vielleicht dürften diese Unterschiede aber nur auf Änderungen der oberflächlichen Beschaffenheit zurückzuführen sein (v. Knorre). Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen, voneinander unabhängig dargestellten Präparaten durch Tammann, Wiesler und Warschauer ergaben zwar untereinander verhältnismäßig gute Übereinstimmung, konnten jedoch nicht zu Folgerungen über die Basizität der Verbindungen verwertet werden, da die Lösungen sich zu schnell unter Bildung von Pyro- und Orthophosphaten zersetzen.

Ein Hexametaphosphat ist auch die glasige oder Grahamsche Modifikation der hierher gehörigen Verbindungen. Es ist in Wasser leicht löslich und liefert sauer reagierende Lösungen.

Natriumarsenite sind in kristallisiertem Zustande nicht bekannt. Eine Lösung, die äquivalente Mengen von AsO_2H und NaOH enthält, kann man am einfachsten als Lösung von Natriummetaarsenit, $NaAsO_2$, auffassen. Zwar hatte Walden[104]) auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen geglaubt, daß ein Salz einer zweibasischen Säure vorliege; v. Zawidzki[641a]) zeigte jedoch, daß dieser Schluß irrig war. Die wäßrige Lösung ist nämlich infolge der Schwäche der arsenigen Säure erheblich hydrolytisch gespalten; wird die alkalische Reaktion durch Anwendung eines Überschusses von arseniger Säure zurückgedrängt und nunmehr die Leitfähigkeit gemessen, so ergibt die rechnerische Behandlung der Werte den einbasischen Charakter der Säure, also die Formel $NaAsO_2$ oder, wenn man will, NaH_2AsO_3. Bei Anwendung eines größeren Überschusses an arseniger Säure treten in der Lösung komplexe Arsenite auf, wie Auerbach[641b]) durch die Beeinflussung des Verteilungskoeffizienten von arseniger Säure zwischen Wasser und Amylalkohol bei Gegenwart wechselnder Mengen von NaOH bewies. In solchen Lösungen wird man vornehmlich Natriumdiarsenit, $NaAsO_2 \cdot AsO_2H$ oder $NaHAs_2O_4$ anzunehmen haben; das entsprechende K-Salz ist schon von Pasteur kristallisiert erhalten worden.

Da schon das Natriummetaarsenit weitgehend hydrolytisch gespalten ist, so muß dies in noch viel höherem Grade von Trinatriumorthoarsenit, Na_3AsO_3, gelten, das aus As_2O_3 und alkoholischem NaOH als amorphes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver erhalten worden ist. Die wäßrige Lösung zeigt daher stark alkalische Reaktion. Dementsprechend fand Thomsen[641c]) bei der Neutralisation von 1 Mol As_2O_3 mit 1, 2, 4 und 6 Molen NaOH die Wärmetönungen 7,3, 13,78, 15,07 und 15,58 Cal. Die Neutralisation ist also im wesentlichen bei dem Verhältnis 1 As : 1 Na beendet und die geringen, bei weiterem Zusatz von Natronlauge noch auftretenden Wärmetönungen sind nur auf die Zurückdrängung der Hydrolyse des Mononatriumsalzes zurückzuführen.

Natriumarsenate. Trinatriumarsenat, Na_3AsO_4, wird durch Behandeln von Arsensäure mit überschüssiger Natronlauge gewonnen. Es kristallisiert aus seinen Lösungen als 12-Hydrat, das mit dem Trinatriumphosphat isomorph ist. Das spez. Gew. des Hydrats beträgt nach Dufet[604]) 1,832, nach Clarke[443]) das

der wasserfreien Verbindung 2,835. Der Schmelzpunkt der Kristalle des Hydrats liegt bei 86,3°. Die Brechungsexponenten für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl bestimmte Baker[642]) für die Na-Linie zu 1,4589 und 1,4669, Dufet zu 1,4507 und 1,4662.

Die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen in wäßriger Lösung wurde von Thomsen[643]) zu 381,5 Cal, die Neutralisationswärme beim Vermischen von 1 Mol H_3AsO_4 mit 3 Molen NaOH zu 35,92 Cal ermittelt. Die Lösungswärme des 12-Hydrats in 670 Molen Wasser fand Joly[644]) bei Zimmertemperatur zu —12,6 Cal.

Die Löslichkeit des Salzes in Wasser beträgt bei gewöhnlicher Temperatur 28,6 g in 100 g des Lösungsmittels. Die Lösung reagiert stark alkalisch.

Die Dichte der wäßrigen Lösungen bestimmte Schiff[645]) für die folgenden Konzentrationen:

%	2,07	4,14	5,18	8,28	10,37
d_{17}^{17}	1,0226	1,0460	1,0577	1,0938	1,1186

Fouqué[632]) gibt folgende Werte:

%	0,57	4,38	11,88	11,88	4,38	11,88
t°	0°	0°	0°	13°	22°	22°
d_4	1,0056	1,0424	1,1132	1,1110	1,0396	1,1083

Für das Äquivalentleitvermögen bei 25° fand Walden[104]) folgende Zahlen:

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	94,7	105,5	113,7	118,5	119,3	118,4

Da die Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung schließlich abnimmt, folgert Walden, daß das Salz in Lösung zum Teil hydrolytisch zerfallen ist.

Bei der Neutralisation von Arsensäure mit Sodalösung, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, bildet sich das Dinatriumhydroarsenat, Na_2HAsO_4, das bei gewöhnlicher Temperatur als 12-Hydrat isomorph mit der entsprechenden Phosphorverbindung sich abscheidet. Das spez. Gew. der Kristalle beträgt im Mittel 1,72 (Clarke[443])). Bei 28° findet nach Tilden[646]) Umwandlung des 12- in ein 7-Hydrat statt. Die Hauptbrechungsexponenten für die Na-Linie hat Dufet[604]) für das 12-Hydrat zu 1,4453, 1,44955 und 1,4513, für das 7-Hydrat zu 1,462, 1,4658 und 1,4782 bestimmt.

Die Bildungswärme aus den Elementen in wäßriger Lösung hat Thomsen[643]) zu 329,7 Cal gemessen. Bei der Neutralisation von 1 Mol H_3AsO_4 mit 2 Molen NaOH werden 27,58 Cal frei.

Die Löslichkeit wurde für das 12-Hydrat von Tilden[646]) sowie Schiff[608]) gemessen:

Temperatur	0°	14°	21°
g Na_2HAsO_4/100 g H_2O	7,3	19,8	37,0

Die Dichte der Lösungen hat Schiff[645]) bei 14° untersucht:

%	1,85	3,70	5,55	7,40	11,31	16,61
d_{14}^{14}	1,0169	1,0344	1,0525	1,0714	1,1102	1,1722

Tammann[177]) studierte die Tensionsverminderung des Wassers von 100° durch Zusatz der folgenden Mengen Salz zu 100 g Wasser:

g	8,77	17,42	22,37	29,52	37,36	45,78	49,13	68,34
mm	13,6	25,6	31,2	40,4	51,3	61,3	66,3	93,1

Das Äquivalentleitvermögen (für $^1/_2 Na_2HAsO_4$) bei 25° hat Walden[104]) festgestellt:

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	85,1	90,7	95,6	98,5	99,8	100,7

Das Salz verhält sich demnach normal und ist in Lösung beständig.

Durch Behandeln des Dinatriumarsenats mit der äquivalenten Menge Arsensäure bildet sich das Natriumdihydroarsenat, NaH_2AsO_4, das in verschiedenen Hydratationsstufen vorkommt. Das Monohydrat ist dimorph und bildet rhombische und monokline Kristalle. Das Tetrahydrat besitzt nach Joly und Dufet[626]) die Dichte 2,32. Für die rhombischen Kristalle des Monohydrats gibt Dufet[513]) die Hauptbrechungsexponenten für die D-Linie zu 1,5382, 1,5535 und 1,5607, für ein ebenfalls rhombisches Dihydrat 1,4794, 1,5021 und 1,5265 an.

Die Bildungswärme aus den Elementen in wäßriger Lösung fand Thomsen[643]) zn 273,7 Cal. Bei der Neutralisation von 1 Mol AsO_4H_3 mit 1 Mol NaOH werden 14,99 Cal frei. Auch hier tritt also wie bei den Phosphaten die größte Wärmeentwicklung beim Hinzufügen des ersten Moles NaOH ein.

Die Tensionsverminderung des Wassers von 100° hat Tammann[177]) gemessen:

g in 100 g Wasser	10,33	22,70	39,52	58,91	71,51	94,73
mm	14,1	27,4	46,4	67,5	81,6	107,0

Reyher[181]) bestimmte die innere Reibung der Lösungen bei folgenden Normalitäten n:

n	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$
η	1,5108	1,2225	1,1061	1,0509

Walden[104]) untersuchte die Äquivalentleitfähigkeit bei 25° (v = lit 1 Mol NaH_2AsO_4):

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	74,6	77,7	80,3	82,2	84,1	86,1

Durch Erhitzen des Dinatriumhydroarsenats entsteht Natriumpyroarsenat, $Na_4P_2O_7$, für dessen Leitfähigkeit in wäßriger Lösung Walden die nämlichen Zahlen fand wie bei der Untersuchung des Dinatriumhydroorthoarsenats selbst. Dieses Salz bildet sich demnach in Lösung sogleich aus dem Pyroarsenat zurück, im Gegensatz zum Verhalten des Pyrophosphat-Ions. Siehe auch Pickering.[646a])

Natriumantimonat ist nahezu das einzige schwerlösliche Na-Salz und dient daher zum Nachweis von Na·. Es wird aus konzentrierten Lösungen von Na-Salzen durch Kaliumantimonat als amorpher, dann körnig werdender Niederschlag gefällt und ist auch aus anderen Antimonverbindungen darstellbar. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $2 NaSbO_3 \cdot 7 H_2O$; da jedoch $1 H_2O$ erst oberhalb 200° ausgetrieben wird[647]), kann es auch als Pyroantimonat, $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6 H_2O$, aufgefaßt werden.

Natriumcarbonat, Soda, Na_2CO_3. Mol.-Gew. 106,00. Soda kommt in der Natur in Mineralwässern, ferner in vielen Ländern in zum Teil sehr beträchtlicher Menge in Seen vor, auch in fester Form als Ablagerung von Seen oder als Auswitterungen (Ungarn). Die Menge der daraus durch Umkristallisieren herzustellenden Soda ist aber viel zu gering, um dem großen Bedarf der Technik zu genügen, da in den meisten Zweigen der Großindustrie Soda verbraucht wird (z. B. für Glas, Seife). Auch in der Asche von Seepflanzen findet

sich die Verbindung, wird jedoch heute nicht mehr technisch daraus hergestellt wie etwa Pottasche aus der Asche der Landpflanzen.

Für die Gewinnung von Natriumcarbonat im großen kommen im wesentlichen drei Verfahren in Betracht: das Leblancsche Verfahren, das Ammoniaksodaverfahren nach Solvay und in neuerer Zeit die Darstellung auf elektrolytischem Wege. Alle diese Methoden gehen von Chlornatrium als Rohmaterial aus.

Das Prinzip des Leblancschen Verfahrens besteht in folgendem: Chlornatrium wird durch Schwefelsäure in Natriumsulfat umgewandelt, dieses durch Kohle zu Sulfid reduziert und das Sulfid mit Calciumcarbonat zu CaS und Natriumcarbonat umgesetzt. Der Vorgang läßt sich durch die Gleichungen darstellen:

$$NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl,$$
$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2,$$
$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

Da für diese Herstellungsweise große Mengen von Schwefelsäure erforderlich sind und andrerseits Salzsäure in beträchtlicher Menge als Nebenprodukt erzeugt wird, ist es notwendig, daß mit einer Sodafabrik, die nach diesem Verfahren arbeitet, gleichzeitig eine Schwefelsäurefabrik und andere Betriebe verbunden sind, die die Verwertung der Salzsäure und des als Calciumsulfid erscheinenden Schwefels gestatten.

Die Reduktion des Natriumsulfats und die Umsetzung mit Calciumcarbonat finden in einem Prozesse statt. Das in den Flammöfen nach Verjagen der Salzsäure zurückbleibende Natriumsulfat wird zerkleinert und etwa mit dem gleichen Gewicht an kohlensaurem Kalk (Kreide) und der Hälfte des Gewichts an Kohle (Steinkohle oder besser Koks, um das Entstehen von Cyanderivaten zu umgehen) gemischt, sodann in Flammenöfen, die nach neueren Konstruktionen zwecks besserer Durchrührung mechanisch rotiert werden, geschmolzen.

Im Anfang der Reaktion tritt noch keine Bildung von Kohlenoxyd ein, vielmehr bildet sich entsprechend der oben angeführten Gleichung zunächst nur Kohlendioxyd. Erst bei Erhöhung der Temperatur gegen Beendigung der Umsetzung, entsteht durch Einwirkung der Kohle auf das Calciumcarbonat Kohlenoxyd nach der Gleichung:

$$2CaCO_3 + 2C = 2CaO + 4CO.$$

Das Auftreten der Kohlenoxydkerzen zeigt das Ende des Vorganges an.

Die so erhaltene Rohsoda enthält außer Na_2CO_3 und CaS noch eine große Anzahl anderer Verbindungen, z. B. Silicat, Aluminat, Sulfat und Chlorid des Natriums, Kalk, Calciumsulfit und -thiosulfat, Eisenoxyd, Tonerde u. a. m. Sie muß daher durch besondere Auslaugevorrichtungen, vor allem durch geeignete Abscheidung des Eisens gereinigt werden. Auf Einzelheiten hierüber sowie auf die vielfachen Vorschläge zur Verwertung der Sodarückstände, zumal des Schwefels, kann hier nicht eingegangen werden. Es sei deshalb auf die umfangreiche Speziallliteratur über diesen Gegenstand verwiesen.[648])

Das umständliche Verfahren von Leblanc wird, zumal auf dem europäischen Festlande, mehr und mehr durch das viel einfachere Ammoniakverfahren verdrängt, das im wesentlichen auf folgender Grundlage beruht: Chlornatrium wird mit Ammoniumhydrocarbonat behandelt, wobei Chlorammonium und Natriumhydrocarbonat entstehen, welch letzteres durch Glühen in neutrales Carbonat übergeführt wird. Man verfährt in der Weise, daß man Ammoniak

und Kohlendioxyd in Kochsalzlösung leitet. Das Kohlendioxyd wird durch Glühen von Kalkstein gewonnen, der nebenbei entstehende Kalk dient zur Wiedergewinnung des Ammoniaks aus der Chlorammoniumlösung. Das Verfahren läßt sich durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:

$$2NaCl + 2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O = 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl,$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2,$$
$$CaO + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O.$$

Im Sinne der Dissoziationstheorie kommt also die Methode darauf hinaus, daß in konzentrierter Lösung $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, Cl' und HCO_3' zusammengebracht werden; da von den denkbaren Kombinationen das Natriumhydrocarbonat das kleinste Löslichkeitsprodukt besitzt, scheidet es sich zuerst aus. Wie Ostwald[649]) hervorhebt, könnte man statt des Ammoniums jedes beliebige Kation verwenden, das ein leichter lösliches Hydrocarbonat als $Na^{\cdot}$ bildet. Jedoch besitzt das Ammoniak den großen Vorzug, so leicht regeneriert werden zu können und die Reinigung des Salzes nicht zu erschweren.

Das Solvay-Verfahren bietet also vor der Methode von Leblanc den Vorzug, daß die Sodagewinnung bedeutend einfacher, die Rohmaterialien bequemer zu beschaffen und die Nebenprodukte direkt wieder für den Betrieb verwertbar sind. Als einzig wesentliches Nebenprodukt tritt ja nur Calciumchlorid auf. Zudem ist das auf diesem Wege dargestellte Natriumcarbonat von vornherein sehr viel reiner als nach Leblanc. Es ist daher wohl nur eine Frage der Zeit, wann dieses Verfahren den Leblanc-Prozeß vollständig verdrängt haben wird.

Von der Theorie des Ammoniaksodaverfahrens wird weiter unten noch die Rede sein (s. S. 304).

In neuester Zeit endlich wird auch das Solvay-Verfahren durch die direkte Sodagewinnung aus Kochsalz mittels des elektrischen Stromes in den Hintergrund gedrängt. Freilich ist dieser Weg ja auch der allereinfachste. Chlornatriumlösung wird in der früher erwähnten Weise (s. unter NaCl S. 231) mittels Diaphragmas elektrolysiert und die entstehende Natronlauge mit Kohlendioxyd behandelt.

Auch auf sehr viele andere Arten kann Soda noch gewonnen werden, so namentlich mit Hilfe anderer natürlich vorkommender Natriumverbindungen wie Kryolith oder Chilisalpeter. Jedoch stehen diese Darstellungsweisen den vorerwähnten drei Hauptmethoden beträchtlich an Bedeutung nach.

Eigenschaften. Das spez. Gew. der wasserfreien Soda beträgt nach Clarke[443]) und Schroeder[92]) im Mittel 2,476, für das geschmolzene Salz vom Schmelzpunkte bis 1000° gibt Brunner[139]) die Interpolationsformel: $d_t = 1{,}9445 - 0{,}00040 \cdot (t - 900^0)$.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt nach neueren Untersuchungen von Heycock und Neville[363]) bei 852°, nach Ramsay und Eumorfopoulos[124]) bei 851°, nach Hüttner und Tammann[126]) bei 853°, nach Arndt[127]) bei 852°. Die älteren Angaben weichen erheblicher voneinander ab. Bei 450° hat das Salz einen Umwandlungspunkt, wobei $^1/_{22}$ der Schmelzwärme latent wird.[126]) Arndt hat auch die elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes untersucht.

Beim Erhitzen im Vakuum spaltet Soda Kohlendioxyd ab. Die Dissoziationsdrucke sind bei verschiedenen Temperaturen von Lebeau[650]) gemessen worden:

Temperatur	700	730	820	880	999	1010°
Druck	1	1,5	2,5	10	12	14 mm
Temperatur	1050	1080	1100	1150	1180	1200°
Druck	16	19	21	28	38	41 mm

Die spezifische Wärme des geschmolzenen Salzes hat Kopp[148]) zwischen 18 und 48° zu 0,246, Regnault[149]) zwischen 16 und 98° zu 0,2728 bestimmt. Auch die magnetische Suszeptibilität des festen Salzes ist untersucht worden (St. Meyer[651])).

Von den Hydraten des Natriumcarbonats ist das 10-Hydrat, die gewöhnliche kristallisierte Soda am wichtigsten. Die Kristalle gehören dem monoklinen System an. Ihre Dichte beträgt im Mittel nach Clarke[443]) und Schroeder[92]) 1,458, nach Dewar[499]) bei 17° 1,446, bei der Temperatur der flüssigen Luft 1,493.

Die Bildungswärme von Na_2CO_3 aus den Elementen beträgt nach Thomsen[652]) 272,6, nach Berthelot[653]) 270,8 Cal. Bei der Neutralisation von 1 Mol Kohlensäure in wäßriger Lösung durch 2 Mole Natronlauge werden 20,184 Cal frei. Die Lösungswärme von Na_2CO_3 in 400 Molen Wasser wurde von Thomsen zu + 5,6 Cal beobachtet. Berthelot fand bei 15° den Wert + 5,5 Cal. Für höhere Temperaturen gilt dann die Interpolationsformel: $+ 5{,}62 + 0{,}044 \cdot (t - 15)$. Bei der Verdünnung einer Lösung, die 2 g-Äquivalente in 30 Molen Wasser gelöst enthält, auf

	50	100	200 Mole	
werden	0,556	1,190	1,601 Cal	verbraucht.

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der 10 Molekeln Kristallwasser bei der Hydratation der Soda beträgt nach Thomsen 21,80 Cal.

Löslichkeit. Hydrate. Die Löslichkeitskurve für die stabilen Hydrate des Natriumcarbonats setzt sich aus 4 Zweigen zusammen (s. Fig. 5). Der erste, AC, reicht vom Schmelzpunkt des Eises bis zum eutektischen Punkte für Eis und Dekahydrat, der nach Guthrie[234]) bei —2,1° liegt. Die Löslichkeit beträgt in diesem Punkte 6,3 g Na_2CO_3 in 100 g Wasser. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des 10-Hydrats erheblich zu bis zum Umwandlungspunkte in Heptahydrat, der nach Ketner[654]) bei 31,85° liegt. Genauer sind dieser und die übrigen Umwandlungspunkte von Wells und Mc Adam jr.[654a]) bestimmt worden; sie fanden für den Übergang von 10-Hydrat in 7-Hydrat (Punkt D) 32,00°, von 7-Hydrat in 1-Hydrat (Punkt F) 35,37° und für den unmittelbaren Übergang von 10-Hydrat in 1-Hydrat (den in der Figur nicht gezeichneten Schnittpunkt der verlängerten, metastabilen Teile von CD und GF) 32,96°.

Die Löslichkeit des Dekahydrats zwischen 0 und 25° wird durch die folgenden Zahlen wiedergegeben:

Temperatur	0°	10°	20°	25°
g Na_2CO_3/100 g H_2O	7,1	12,6	21,4	29,8

Das Heptahydrat besitzt nur ein verhältnismäßig geringes Existenzgebiet; seine Löslichkeit nimmt mit Erhöhung der Temperatur etwas zu. Bei höherer Temperatur bildet sodann das Monohydrat die stabile Modifikation; dessen Löslichkeit nimmt bis zum Siedepunkt der gesättigten Lösung allmählich ab. Die Löslichkeiten der drei Hydrate in der Nähe der Umwandlungspunkte sind besonders sorgfältig von Wells und Mc Adam jr.[654a]) gemessen worden, unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln in bezug auf Reinheit

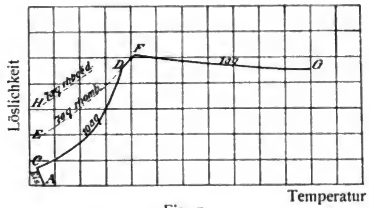


Fig. 5.

der Substanz und des Wassers, Material der Gefäße, Ausführung der Bestimmungen und der Analysen, Einhaltung und Messung der Temperaturen und Ausschaltung eines Einflusses der atmosphärischen Kohlensäure. Von ihren Löslichkeitswerten, ausgedrückt in g Na_2CO_3 auf 100 g H_2O, seien die folgenden hier wiedergegeben:

$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$		$Na_2CO_3 \cdot 7\,H_2O$		$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	
Temp.	Lösl.	Temp.	Lösl.	Temp.	Lösl.
27,84°	34,20	30,35°	43,50	29,86°	50,53
29,33°	37,40	31,82°	45,16	31,80°	50,31
30,35°	40,12	32,86°	46,28	35,37°	49,67
31,45°	43,25	34,37°	48,22	37,91°	49,11
31,72°	44,21	35,15°	49,23	40,93°	48,52
32,06°	45,64	35,62°	50,08	43,94°	47,98

Die Schnittpunkte der danach gezeichneten Kurven stimmen mit den thermometrisch bestimmten Umwandlungspunkten gut überein.

Für die Löslichkeit des Monohydrats bei höheren Temperaturen werden folgende Zahlen von Epple[655]) angegeben:

Temperatur	50	60	70	80,5	88,4	104,75°
g Na_2CO_3/100 g H_2O	47,5	46,4	45,8	45,2	45,2	45,1

Der zuletzt angegebene Punkt bedeutet die Siedetemperatur bei 755 mm.

Die Kurve des 7-Hydrats FD setzt sich rückwärts in den metastabilen Teil DE fort, für den die Löslichkeiten naturgemäß größer sind als für das bei den betreffenden Wärmegraden stabile 10-Hydrat.

Loewel[656]) hat neben diesem rhombischen 7-Hydrat noch ein zweites durchweg metastabiles rhomboedrisches Heptahydrat beobachtet, dessen Löslichkeit in der Kurve durch die Linie H wiedergegeben ist.

Es ist noch eine Reihe anderer Hydrate des Natriumcarbonats beschrieben worden, deren Existenzverhältnisse aber noch nicht mit genügender Genauigkeit ermittelt sind. Am sichersten von diesen dürfte ein schon von Berzelius beschriebenes, später von Schindler[657]) näher untersuchtes Pentahydrat sein, das sich u. a. durch Verwittern des Dekahydrats an der Luft bei 12,5° bilden soll.

Gerlach[178]) gibt die folgenden Siedepunkte von Sodalösungen bei verschiedenen Konzentrationen (g Na_2CO_3/100 g H_2O) an:

Temp.	100,5	101	101,5	102	102,5	103	103,5	104	104,5	105°
Konz.	5,2	10,4	15,6	20,8	26,0	31,1	36,2	41,2	46,2	51,2

Den Bodenkörper bildet das Monohydrat. Die siedende Lösung vermag Kohlensäure aus der Luft aufzunehmen, sobald der Partialdruck des in der Atmosphäre befindlichen Kohlendioxyds größer wird als der Dissoziationsdruck innerhalb der Lösung. Infolgedessen wird diese Erscheinung häufig beobachtet, wenn man das Erhitzen in offenen Schalen vornimmt, so daß die Flammengase Zutritt haben (vgl. auch S. 304). Dagegen konnten Küster und Grüters[658]) zeigen, daß umgekehrt Lösungen beim Erhitzen in Silberflaschen mit Silberrückflußkühler bei längerem Kochen Kohlendioxyd abgeben. Dies ist theoretisch zu erwarten, da Natriumcarbonat zum Teil hydrolytische Spaltung in wäßriger Lösung erleidet, nach den Gleichungen:

$$CO_3'' + H_2O \rightleftarrows HCO_3' + OH',$$
$$HCO_3' + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH',$$
$$H_2CO_3 \rightleftarrows CO_2 + H_2O.$$

Durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat bei Gegenwart von Natriumcarbonatlösung stellte Shields[609a]) fest, daß bei etwa 25° eine Lösung von 0,1 Mol Na_2CO_3 im Liter zu etwa 6 Prozent nach der ersten der drei obigen Gleichungen in Hydrocarbonat und Natronlauge zerfallen ist (auf Na_2CO_3 berechnet, entsprechend 3 Proz. auf Na berechnet). Er fand nämlich folgende Hydrolysengrade (berechnet als Prozente des Gesamt-Na, die in Form von NaOH vorhanden sind) bei 24,1° für die angegebenen Konzentrationen:

Mol Na_2CO_3/lit:	0,1900	0,0940	0,0477	0,0238
Proz. Hydrolyse:	2,12	3,17	4,87	7,10

Zu etwas abweichenden, nur der Größenordnung nach übereinstimmenden Werten für den Hydrolysengrad gelangte Koelichen[306]) mittels des auf der Spaltung von Diacetonalkohol beruhenden Verfahrens der OH'-Konzentrationsmessung.

Der weitere, der zweiten der obigen Gleichungen entsprechende Zerfall des gebildeten Hydrocarbonats in Hydroxyd und freie Kohlensäure berechnet sich aus der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure für die 0,1-molare Sodalösung bei 25° zu nur 0,2 Proz. des durch die erste Hydrolyse entstandenen Hydrocarbonats, also sehr gering. Mit steigender Temperatur nehmen beide Hydrolysen erheblich zu, einmal wegen der steigenden Ionisation des Wassers, dann auch wegen Entweichens von CO_2 nach der dritten der obigen Gleichungen und der dadurch verursachten Gleichgewichtsverschiebung.

Küster und Grüters führten den Nachweis der Abspaltung von Kohlensäure beim Kochen der Sodalösung in der Weise, daß sie die im Rückflußkühler nicht kondensierten Gase mittels eines elektrolytisch entwickelten Knallgasstromes in Barytlösung leiteten und die Menge des fortgeführten Kohlendioxyds durch Titration ermittelten:

Zeit des Kochens	1,25	3,5	6,0	8,5	23,25	38,0	Stunden
Noch vorhandenes Na_2CO_3	96,7	94,6	92,7	91,4	87,0	83,8	Proz.
Gebildetes NaOH	3,3	5,4	7,3	8,6	13,0	17,2	„

Die Dichte der wäßrigen Sodalösungen wurde von Gerlach[659]) bestimmt (der Prozentgehalt bezieht sich auf wasserfreies Salz):

%	2	4	6	8	10	12	14	14,35
d_{15}^{15}	1,0210	1,0420	1,0631	1,0843	1,1057	1,1274	1,1495	1,1535

Aus den von Lunge[660]) beobachteten Zahlen seien die folgenden interpoliert:

%	14,47	16,18	17,90	19,61	21,33	23,08	24,78	26,46	28,13
d_{15}^{30}	1,150	1,170	1,190	1,210	1,230	1,250	1,270	1,290	1,310

Fouqué[632]) führt die folgenden Dichten an:

%	0,74	3,67	11,5	3,67	0,74	11,5	3,67
Temp.	0°	0°	0°	5°	12°	12°	19°
d_4	1,0076	1,0387	1,1271	1,0388	1,0064	1,1234	1,0356

Die spezifische Zähigkeit der Lösungen bezogen auf Wasser = 1 ergab sich bei 25° nach Versuchen von Kanitz[284]) für die folgenden Normalitäten n zu:

n	1/1	1/2	1/4	1/8
Spez. Zähigkeit	1,2847	1,1367	1,0610	1,0310

Die Dampfspannungsverminderung des Wassers durch Zusatz von Natriumcarbonat hat Tammann[177]) bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gemessen. Von den Zahlen seien nur die folgenden angeführt (p = Tension von H_2O, Δ_{10} = Tensionserniedrigung durch 10 g Na_2CO_3, Δ_{20} durch 20 g Na_2CO_3 in 100 g Lösung):

p	29,5	88,1	103,9	196,8	258,4	360,7 mm
Δ_{10}	1,4	3,4	3,7	6,0	8,6	12,3 „
Δ_{20}	2,6	6,9	8,0	14,2	19,6	27,1 „
p	398,9	450,5	510,3	580,7	669,2	772,1 „
Δ_{10}	13,1	14,8	18,8	19,8	23,6	28,4 „
Δ_{20}	29,6	33,5	38,8	43,7	49,9	57,5 „

Die Gefrierpunktserniedrigungen wäßriger Lösungen hat Loomis[586]) untersucht (c' = g Na_2CO_3 in 100 ccm der Lösung, C' = Mol im Liter, t = Gefrierpunkt, Δ = berechn. mol. Depression):

c':	0,1061	0,2122	0,5305	1,061	2,122
t:	—0,0507	—0,0986	—0,2321	—0,4416	—0,8339°
C':	0,0100	0,0200	0,0500	0,1000	0,2000
Δ:	5,1	4,93	4,64	4,42	4,17°

Wegen der erheblichen Hydrolyse läßt sich aus der Gefrierpunktserniedrigung ein unmittelbarer Schluß auf den Ionisationsgrad der Sodalösungen ebensowenig ziehen wie aus Leitfähigkeitsmessungen.

Die Äquivalentleitfähigkeit bei 18° untersuchte Kohlrausch[479]) bei den folgenden Konzentrationen (g-Äquiv. im Liter):

n:	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1
Λ:	112,0	108,5	102,5	96,2	89,5	85,4	80,3	72,9

n:	0,2	0,3	0,5	1	2	3
Λ:	65,6	60,8	54,5	45,5	34,5	27,1

Der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens beträgt nach Kohlrausch[588]) für die mittlere Temperatur von 22° (gemessen bei 18° und 26°) 0,0265. Déguisne[589]) gibt für die nach der Gleichung $\varkappa_t = \varkappa_{18} [1 + c(t-18) + c'(t-18)^2]$ berechneten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zwischen 2° und 34° die folgenden Werte an:

g-Äquiv./lit:	0,0001	0,001	0,01	0,05
c:	0,02370	0,02624	0,02536	0,02460
c':	0,0001124	0,0001512	0,0001431	0,0001207

Die Überführungszahl des Anions fand Bein[590]) in 0,05-normaler Lösung bei 23° zu 0,590.

Die spezifische Wärme der Lösungen wurde von Thomsen[475]) für die Konzentration 2,9 Proz. bei 18° zu 0,958, von Marignac[582]) zwischen 21 und 52° zu 0,9695 ermittelt. Bei der gleichen Temperatur ergab sich für die Konzentration 19,1 Proz. der Wert 0,8649.

Den Diffusionskoeffizienten für eine Lösung von 2,4 Mol im Liter bei 10° gibt Schuhmeister[478]) zu 0,39 qcm/Tage an.

Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Salzes gegen Luft fand Quincke[453]) nach der Tropfenmethode zu 179,0 dynen/cm.

Natriumhydrocarbonat, $NaHCO_3$, M. G. 84,01, kann durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung von neutralem Carbonat erhalten werden. Besonders rein gewinnt man es bei Verwendung einer 80prozentigen alkoholischen Lösung des Natriumcarbonats. Bei der Sodafabrikation nach dem Ammoniak-Soda-Verfahren tritt es als Zwischenprodukt auf.

Das spezifische Gewicht der Verbindung beträgt im Mittel aus den Angaben von Clarke[443]) und Schroeder[92]) 2,206. Die Kristalle gehören dem monoklinen System an und sind diamagnetisch.

Beim Erwärmen findet Zerfall in neutrales Carbonat, Kohlendioxyd und Wasser statt im Sinne der Gleichung: $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. Lescoeur hat die Dissoziationsdrucke des Kohlendioxyds im Gleichgewichtszustande bei verschiedenen Temperaturen gemessen[661]):

Temp.:	55°	60°	70°	80°	90°	100°
CO_2-Tension:	19	25	43	70	125	310 mm Hg

Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Thomsen[662]) 229,3, nach Berthelot[663]) 227,0 Cal. Die Neutralisationswärme beim Vermischen von 1 Mol Kohlensäure mit 1 Mol Natronlauge ergibt sich zu 11,02 Cal. Bei der Auflösung werden nach Berthelot bei 15° 4,27 Cal verbraucht.

Die Löslichkeit des Salzes wurde von Dibbits[664]) bestimmt:

Temp.:	0	10	20	30	40	50	60°
Lösl.:	6,9	8,2	9,6	11,1	12,7	14,5	16,4 g in 100 g H_2O.

Da die Lösung beim Erwärmen Kohlendioxyd abgibt, wurde der Berechnung der Löslichkeit der in der Lösung gefundene Gehalt an Natrium zugrunde gelegt. Wie Bodländer[665]) hervorhebt, kann aber von einer wohldefinierten Löslichkeit nur die Rede sein, wenn der Druck des Kohlendioxyds der Umgebung bestimmt ist. Je geringer dieser Druck, um so weiter geht die Hydrolyse innerhalb der Lösung und um so größer erscheint die Löslichkeit des Salzes.

Die Hydrolyse ist bei Zimmertemperatur in der mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung nur gering, sie beträgt nach Bodländer 0,04 Proz., bei dem Druck des atmosphärischen Kohlendioxyds (etwa 0,0004 Atm.) ist das Salz in viel höherem Maße gespalten. Daher reagiert die wäßrige Lösung des Salzes schwach alkalisch. Die Rotfärbung von Phenolphtaleïn verschwindet beim Abkühlen auf 0° wegen der Verminderung der Hydrolyse mit sinkender Temperatur.[667])

Die Gleichgewichte zwischen Natriumhydrocarbonat und den Produkten der Hydrolyse hat Mac Coy[666]) eingehend untersucht. Die Hauptreaktionen werden durch die beiden Gleichungen wiedergegeben:

$$NaHCO_3 + H_2O = NaOH + H_2CO_3$$
$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O,$$

die den oben (S. 301) in Ionenform geschriebenen Gleichungen für die Hydrolyse von Na_2CO_3 entsprechen. Es wurden n/10-Lösungen von Natriumcarbonat und Hydrocarbonat in verschiedenen Konzentrationen mehrere Tage bei 25° geschüttelt und Gasphase und Lösung analysiert. Der Druck des Kohlendioxyds in der Gasphase ist ein Maß für die Konzentration der Kohlensäure in der Lösung. Die in den beiden Gleichgewichten für das Hydrocarbonat auftretenden Konstanten K_1 und K_2 kann man in eine neue Konstante K vereinigen, für welche sich die Beziehung ableiten läßt: $K = K_2/K_1 = 2x^2C/kP(1-x)$. Hierin bedeutet x die als Hydrocarbonat vorhandene Menge Natrium, C die Gesamtkonzentration des Na, k die Löslichkeit des CO_2 in Wasser, P den Partialdruck des Kohlendioxyds in der Gasphase. Für K ergab sich in guter Übereinstimmung der Einzelversuche der Mittelwert 5300.

Mit Hilfe dieser Konstante läßt sich aus dem CO_2-Gehalt der Luft die Zusammensetzung der wäßrigen Lösungen von Carbonat und Hydrocarbonat im Gleichgewichtszustande berechnen. Für die n/10 $NaHCO_3$-Lösung ergab sich bei dem gewöhnlichen CO_2-Gehalt der Atmosphäre bei 25° 40,8 Proz. $NaHCO_3$, während die Berechnung die Zahl 39,0 Proz. lieferte. Der gleiche Wert 40,8 wurde auch bei Verwendung von n/10 Na_2CO_3-Lösung nach mehrtägigem Durchleiten von Luft erhalten. Eine Vermehrung der Anfangskonzentration des Salzes bewirkt Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des neutralen Carbonats.

Die Energetik der Bildung des Natriumhydrocarbonats (Bodländer und Breull[665]). Der Ammoniak-Sodaprozeß beruht im wesentlichen auf der Einwirkung von Kohlensäure auf Chlornatrium unter Bildung von Hydrocarbonat und Salzsäure, da das Ammoniak ja stets wieder regeneriert wird. Für die Änderung der freien Energie bei der Bildung des Hydrocarbonats ist der Wert der Wärmetönung nicht maßgebend, da ja umgekehrt die Zersetzung des Natriumhydrocarbonats durch Salzsäure unter Bildung von Kochsalz und Kohlensäure der von selbst verlaufende Vorgang ist, der aber mit Wärmeabsorption verbunden ist. Wäre die Wärmetönung wirklich ein Maß der freien Energie, so müßte die Bildung des Hydrocarbonats bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, da sie unter Wärmeentwicklung verläuft. In der Tat wird nun beim Einleiten von Kohlendioxyd in Kochsalz etwas freie Salzsäure gebildet, wie aus dem Farbenumschlag von Methylorange hervorgeht, der bei Verwendung von Kochsalzlösung sehr viel schärfer ist als im Falle einer Auflösung von Kohlensäure in Wasser. Jedoch stellt sich sehr bald ein Gleichgewicht ein, so daß die Reaktion jedenfalls nicht bis zur Abscheidung von festem Hydrocarbonat fortschreitet. Die Verstärkung der sauren Reaktion der Lösung von Kohlensäure in Wasser bei Anwesenheit von Chlornatrium findet ihren Grund darin, daß von den zunächst entstehenden $H^{\cdot}$- und HCO_3'-Ionen letztere von den vorhandenen $Na^{\cdot}$-Ionen unter Bildung von undissoziiertem Natriumhydrocarbonat verbraucht werden, dessen Dissoziation kleiner ist als die des gleichzeitig aus $H^{\cdot}$ und Cl' gebildeten HCl. Man kann aus den bekannten Werten für die Dissoziation der Kohlensäure und des Chlornatriums berechnen, daß bei einem CO_2-Druck von 1 Atm. die Konzentration der Wasserstoffionen in Wasser $1{,}15 \times 10^{-4}$, in n/1-Kochsalzlösung $1{,}4 \times 10^{-4}$ beträgt. Die Kon-

zentration kann vergrößert werden einmal durch Vermehrung der gelösten Menge NaCl, andererseits durch Erhöhung des Druckes der Kohlensäure. Die Löslichkeit des Kochsalzes hat ihre Grenze bei der Sättigung, der Kohlendioxyddruck kann theoretisch beliebig vergrößert werden. Könnte man ihn so groß machen, daß festes Salz sich abscheidet, so wäre der Prozeß kontinuierlich weiterzuführen. In der Tat findet sich in der Literatur die Angabe von Funk[668]), daß sich bei Anwendung gesättigter Kochsalzlösung und Kohlendioxyd von 66 Atm. Druck festes Hydrocarbonat gewinnen lasse. Dies trifft aber nicht zu; der erforderliche Druck liegt viel höher.

Zur Berechnung dieses Druckes ist die Kenntnis der Löslichkeit von Hydrocarbonat in Chlornatriumlösung erforderlich. Die Bestimmung dieser Größe ergab bei 20⁰ (Bodländer[665]); vgl. auch Reich[669])).

Mol lit NaCl	α	$NaHCO_3$ berechnet	$NaHCO_3$ gefunden	$NaHCO_3$ undissoziiert
0	0,66		1,130	0,3842
0,1000	0,658	1,084	1,083	0,3704
0,2008	0,655	1,043	1,025	0,3536
0,5045	0,64	0,940	0,8845	0,3184
1,019	0,613	0,809	0,7003	0,2710
2,082	0,548	0,672	0,4528	0,2047
4,360	0,410	0,659	0,2099	0,1220
6,130	0,310	0,631	0,1280	0,0883

Hierin bedeutet α den aus der Leitfähigkeit berechneten Dissoziationsgrad. Der Berechnung ist die Regel von Arrhenius zugrunde gelegt, daß in einer Lösung zweier Salze mit einem gemeinsamen Ion die Dissoziation jedes dieser Salze so groß ist wie die, welche es besäße, wenn es allein in der Gesamtkonzentration vorhanden wäre.

In der dritten Spalte finden sich die nach der Nernstschen Formel der Löslichkeitsbeeinflussung gleichioniger Elektrolyte berechneten Werte, in der folgenden die tatsächlich gefundenen Zahlen für die Löslichkeit des Hydrocarbonats. In der letzten Spalte ist die mittels α berechnete Menge des undissoziierten Salzes angegeben.

Aus den Zahlen folgt, daß das einfache Gesetz der Löslichkeitsbeeinflussung nur für kleine Kochsalzgehalte seine Gültigkeit behält, bei höheren Konzentrationen kommt die theoretisch noch nicht definierte physikalische Löslichkeitsverminderung durch Zusatz indifferenter Stoffe, wie sie beispielsweise bei der Löslichkeitserniedrigung von Gasen in Wasser und wäßrigen Lösungen vielfach untersucht wurde (siehe unter NaCl), in Betracht. Ein Maß für diesen Faktor geben die in der letzten Spalte angeführten Zahlen, die ohne diese „physikalische“ Löslichkeitserniedrigung für alle Lösungen mit $NaHCO_3$ als Bodenkörper stets gleich sein sollten.

Mit Hilfe der Löslichkeitswerte läßt sich nun der Druck berechnen, der erforderlich wäre, um durch Kohlendioxyd aus gesättigter Chlornatriumlösung festes Natriumhydrocarbonat abzuscheiden. Er berechnet sich zu 3,31 Millionen Atm., ist also praktisch nicht realisierbar. Man kann aber die Zahl verwenden, um nunmehr die freie Energie bei der Bildung des Hydrocarbonats zu erhalten. Sie ergibt sich zu 3720 kgm für ein Mol.

Noch auf einem anderen Wege kann man die Arbeit berechnen, nämlich aus der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elements, in dem die Reaktion $CO_2 + NaCl + H_2O = NaHCO_3 + HCl$ sich abspielt. Ein solches

Element wurde nun von Bodländer und Breull[665]) realisiert in der folgenden Kombination:

Pt platiniert	H_2, CO_2, HCl, NaCl 0,12 n gesätt.	NaCl, $NaHCO_3$, CO_2, H_2 gesätt. gesätt.	Pt platiniert

Die tatsächlich gemessene Potentialdifferenz betrug bei 20° und einem Kohlensäuredruck von ½ Atmosphäre 0,3985 Volt, während sich unter gewissen Voraussetzungen die Zahl 0,3953 berechnet.

Ferner konnte mittels der bekannten Wärmetönung der Reaktion (4,02 Cal) und der elektromotorischen Kraft der Temperaturkoeffizient der Spannung berechnet werden, der mit dem gefundenen wieder gute Übereinstimmung zeigte. Die freie Energie der Umsetzung zwischen Salzsäure und Hydrocarbonat nimmt proportional der Erhöhung der Temperatur zu, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht (Auszug):

Temperatur:	16,5	20,4	25,7	29,5	31,0	35,3°
EMK.:	0,38185	0,38485	0,4047	0,41745	0,43058	0,4426 Volt.

Dementsprechend muß also, was auch vorauszusehen war, die Zersetzung des Hydrocarbonats durch Salzsäure in höherem Maße bei Steigerung der Temperatur vor sich gehen.

Nunmehr läßt sich auch die freie Energie berechnen, welche zur Bildung des festen Natriumhydrocarbonats erforderlich ist. Sie ergibt sich zu 850290 Joule, während der Bildungswärme der Verbindung der Wert 962000 Joule entspricht. Beide Größen sind also nicht identisch.

Ein Doppelsalz von neutralem und Hydrocarbonat bildet die in der Natur vorkommende, in Venezuela als Urao, in Ägypten als Trona bezeichnete Verbindung, welche nach Chatard[670]) die Zusammensetzung $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ besitzt. Dieselbe Verbindung kristallisiert auch aus der gemischten Lösung der beiden Komponenten beim Einengen aus. Die früher angenommene Formel des natürlichen kohlensauren Natriums als $Na_2CO_3 \cdot 2NaHCO_3$ läßt sich nach Chatard nicht aufrecht erhalten. Die betreffenden Zahlen sind nur durch Analysen von mechanischen Gemengen erhalten worden. Das spezifische Gewicht von Urao beträgt bei 21,7° 2,1473.

Was die Entstehung der natürlichen Soda anbetrifft, so ist die Bildung nach Lunge[671]) nur in trockenem Klima durch Austrocknen von sodahaltigen Seen möglich. Der Sodagehalt reichert sich durch unterirdische Zuflüsse an, während keine Abflüsse vorhanden sind. In die Zuflüsse gelangt die Soda durch Zersetzung von natriumhaltigen Gesteinen bei der fortgesetzten vereinten Einwirkung von Wasser und Kohlensäure. Daß keine Kaliumsalze mitgeführt werden oder wenigstens stets nur in sehr geringer Menge, ist einerseits darauf zurückzuführen, daß Natrongesteine leichter von wäßriger Kohlensäure angegriffen werden, andererseits darauf, daß der Boden, wie bereits früher erwähnt (s. S. 207), Kaliumsalze zurückhält, Natriumverbindungen dagegen nicht.

Natriumpercarbonat, $Na_2C_2O_6$, bildet sich nach Constam und Hansen[672]) bei der elektrolytischen Oxydation von Natriumcarbonat; es ließ sich jedoch nicht isolieren. Andere Natriumpercarbonate sind mehrfach beschrieben worden, ohne daß ihre Individualität ganz sichergestellt wäre. Dies gilt wohl auch von den neuerdings von Wolffenstein und Peltner[672a]) dargestellten Verbindungen, die sie als Na_2CO_4, $Na_2C_2O_6$, Na_2CO_5 und $NaHCO_4$ formulieren.

Natriumsilicate bilden sich beim Schmelzen von Kieselsäure mit kohlensaurem Natrium. Das Metasilicat, Na_2SiO_3, kann man auch durch Zusammenbringen von berechneten Mengen frisch gefällten Kieselsäurehydrats mit Natronlauge darstellen. Auf Zusatz des doppelten Volumens Alkohol fällt die Verbindung kristallinisch aus. Es sind eine ganze Reihe von Hydraten beschrieben, aber nicht genügend sichergestellt. In den meisten Fällen dürfte es sich hierbei wohl um „Absorptionsverbindungen" im Sinne van Bemmelens (s. Bd. I „Kolloide") handeln. Wahrscheinlich existiert bei tiefen Temperaturen ein Oktohydrat (Ammon[673]).

Bei Anwendung eines Überschusses von Kieselsäure kann man SiO_2-reichere Schmelzen erhalten, die in Wasser gelöst das Natronwasserglas darstellen. Das technische Wasserglas enthält meist 3 bis 4 SiO_2 auf 1 Na_2O. Nach Fuchs[674]) verwendet man zweckmäßig die doppelte Gewichtsmenge Quarz oder Sand auf einen Teil Natriumcarbonat. Nach Buchner[674]) wird Natriumsulfat bei Gegenwart von Holzkohlenpulver mit Quarz geglüht. Die glasig erstarrende Masse wird durch längeres Kochen mit Wasser in Druckkesseln zu einer sirupdicken Flüssigkeit gelöst und, falls reines Wasserglas gewonnen werden soll, mit Alkohol ausgefällt. In dieser Form ist es leicht in Wasser löslich. Beim Aufstreichen auf Glas, Papier usw. trocknet die Lösung bald ein und hinterläßt einen Überzug, der besonders bindende Kraft hat, so daß Wasserglas in den verschiedensten Industrien als Bindemittel Anwendung findet.

Scherer[675]) hat Versuche über die Umsetzung von Natriumcarbonat und Kieselsäure beim Schmelzen ausgeführt und gefunden, daß um so mehr Kohlensäure verdrängt wird, je größer die Menge des ursprünglichen Carbonats war, je länger das Schmelzen dauerte und je höhere Temperaturen angewandt wurden.

Das reine Natriumsilicat, Na_2SiO_3, erstarrt kristallinisch, der Schmelzpunkt liegt nach Kultascheff[679]) bei 1007°. Die Schmelzen mit der entsprechenden, für sich ebenfalls kristallinisch erstarrenden Calciumverbindung $CaSiO_3$ dagegen erstarren zu Gläsern (siehe unter Glas).

Die wäßrige Lösung des Metasilicats reagiert wegen weitgehender hydrolytischer Spaltung stark alkalisch. Die Hydrolyse äußert sich auch durch die starke Zunahme des Leitvermögens mit der Verdünnung. Kohlrausch[676]) fand für die äquivalente Leitfähigkeit bei 18° für die Normalitäten n die folgenden Werte:

n:	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
Λ:	144	142	139	136	132	129	124	116	105	98	88

n:	1	2	3	4	5	7
Λ:	72	51	38	27	19	9

Zu demselben Ergebnis führten die Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigungen wäßriger Lösungen von Natriumsilicat. Hierfür gibt Loomis[677]) die folgenden Werte an (c = g in 100 g Wasser, C = Mol in 1000 g Wasser, t = Gefrierpunkt, Δ = ber. mol. Depression):

c:	0,1288	0,6418	1,248	2,571	6,410
t:	—0,0676°	—0,3068°	—0,5533°	0,9785°	—2,087°
C:	0,01052	0,05239	0,1048	0,2099	0,5233
Δ:	6,4°	5,86°	5,28°	4,66°	3,99°

Auch Kahlenberg und Lincoln[678]) erhielten entsprechende Resultate und schließen aus ihren Versuchen, daß bereits in Lösungen von 1 Mol in

48 Litern vollständige Hydrolyse nach der Gleichung $Na_2SiO_3 + H_2O = SiO_2 + 2NaOH$ eingetreten sei, so daß man die Zahlen für Natriumhydroxyd erhalte. Die Kieselsäure befindet sich vollständig in kolloider Lösung. Dies gilt auch z. B. für alle natürlichen Wässer, die kieselsaures Natrium enthalten. Daß das Äquivalentleitvermögen stets etwas kleiner ist als für die entsprechenden NaOH-Lösungen, ist darauf zurückzuführen, daß durch die Anwesenheit der kolloiden Lösung der Kieselsäure die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen kleiner geworden ist. In der Tat wird die Abweichung der beiden Werte um so kleiner, je größer die Verdünnung der Lösung ist.

Eine nahezu ebensoweit gehende hydrolytische Spaltung fanden Kahlenberg und Lincoln durch Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigungen und Leitfähigkeiten an Lösungen von Silicaten, deren Zusammensetzung den Formeln $NaHSiO_3$ und $Na_2Si_5O_{11}$ entsprach.

Natriumborate. Natriummetaborat, $NaBO_2$, entsteht beim Schmelzen von Borax mit Natriumcarbonat oder durch Eindampfen von berechneten Mengen Borsäure oder Borax mit Natronlauge bis zur Sirupdicke und Kristallisation über konzentrierter Schwefelsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich dann das Tetrahydrat des Salzes ab. Es bildet trikline Kristalle.

In der älteren Literatur und auch von Atterberg[683]) sind verschiedene Hydrate des Metaborats beschrieben worden, während nach Dukelski[698]) bei 30° nur $NaBO_2 \cdot 2H_2O$ und $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ beständig sind.

Die spez. Wärme der vorher geschmolzenen Verbindung bestimmte Regnault[445]) zwischen 17 und 97° zu 0,2571.

Die Äquivalentleitfähigkeit der wäßrigen Lösung wurde von Walden[613]) bei 25° gemessen:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	73,3	77,8	81,4	84,3	86,9	89,1

Aus der Differenz von Λ_{1024} und Λ_{32} glaubte Walden[613]) auf die zweibasische Natur der Metaborsäure schließen zu sollen, doch wird dies zweifellos nur durch die Hydrolyse des Salzes vorgetäuscht. Hiermit stehen die thermochemischen Beobachtungen im Einklang, die Thomsen bei der Neutralisation der Borsäure mit Natronlauge machte. Er fand eine dem Zusatz der Lauge etwa proportionale Wärmeentwicklung, bis das Verhältnis 1 Na : 1 B erreicht war; ein weiterer Zusatz bewirkt nur noch geringe Wärmetönung durch Zurückdrängung der Hydrolyse. Die Wärmeentwicklung, die beim Zusatz von Borsäure zu $NaBO_2$-Lösung noch zu beobachten ist, muß auf die Bildung von Polyboraten gerechnet werden. In verdünnten Lösungen ist allerdings die Polyboratbildung sehr gering, wie Kahlenberg und Schreiner[681]), sowie Shelton[681a]) durch Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen zeigten.

Die Lösung von $NaBO_2$ reagiert infolge der Schwäche der Borsäure durch hydrolytische Spaltung alkalisch. Walker[265]) hat den Hydrolysengrad aus der Dissoziationskonstante der Borsäure, $1{,}7 \cdot 10^{-9}$, zu 0,84 Proz. berechnet.

Borax oder Dinatriumtetraborat, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, bildet das bekannteste und am meisten verwandte Salz der Borsäure. Die Verbindung findet sich in der Natur in verschiedenen Gegenden, namentlich in Tibet und Kalifornien. Der indische Borax kommt als Tinkal in den Handel. Er wird durch Umkristallisieren gereinigt. In großem Maßstabe wird das Salz heutzutage aus Borsäure, die ja ebenfalls in großen Mengen in der Natur

vorkommt, und Natriumcarbonat gewonnen. Auch aus den natürlich vorkommenden Calcium-Natrium-Borverbindungen, wie Boronatrocalcit, wird Borax dargestellt.

Die wasserfreie Substanz, die durch Erhitzen des Dekahydrats unter starkem Aufblähen sich bildet, schmilzt nach Carnelley[120]) bei 561°, nach V. Meyer und Riddle[684]) bei 878° zu einer farblosen, durchsichtigen, glasartigen Masse (Boraxperle), die in der Analyse häufig benutzt wird, da sie mit Metalloxyden charakteristisch gefärbte Flüsse gibt. Auf der Fähigkeit, Metalloxyde zu lösen, beruht auch die Anwendung des Borax zum Löten von schwer schmelzbaren Metallen. Das Lot wird mit Borax vermischt zwischen die zu verbindenden Metallstücke gebracht und bis zum Schmelzen erhitzt. Damit die Metalle fest zusammenkitten, muß ihre Oberfläche an den Berührungsstellen mit dem Lote frei von Oxyden sein. Diesen Zweck erfüllt der Borax, indem er die Oxyde auflöst und gleichzeitig eine schützende Hülle gegen den Sauerstoff der Luft bildet, so daß keine weitere Oxydation eintritt.

Die Dichte das wasserfreien Salzes beträgt nach Filhol[272]) 2,367.

Das Pentahydrat, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, der sogenannte oktaedrische Borax, der hexagonal-rhomboedrisch kristallisiert, ist oberhalb 60° stabil, scheidet sich aber auch unterhalb dieser Temperatur aus übersättigten Lösungen des Dekahydrats bei Ausschluß von Keimen dieser Verbindung ab. Seine Dichte wurde von Payen[685]) zu 1,815 angegeben.

Das Dekahydrat, der gewöhnliche oder prismatische Borax, wird in monoklinen Kristallen erhalten. Das spezifische Gewicht wird von Clarke[443]) zu 1,721, von Dewar[499]) bei 17° zu 1,694, bei der Temperatur der flüssigen Luft zu 1,728 angegeben.

Kristalle von Borax verwittern an der Luft, an feuchter Luft ist auch das Pentahydrat beständig, wenn für Staubfreiheit gesorgt wird, im anderen Falle erstarrt die den Kristallen stets anhaftende Mutterlauge durch Bildung des Dekahydrats, das die Kristalle trübe erscheinen läßt. Die Tensionen der Hydrate sind von Lescoeur[687]) gemessen worden. Hierbei ergab sich außer dem 10- und 5- noch ein 2-Hydrat.

Der Brechungsexponent für die geschmolzene wasserfreie Verbindung wurde von Bedson und Williams[688]) für die Na-Linie zu 1,5147 bestimmt. Für das Dekahydrat gibt Des Cloizeaux[689]) die Werte 1,447, 1,470 und 1,473 an, Tschermak[690]) fand 1,4468, 1,4686 und 1,4615. Die von F. Kohlrausch[691]) sowie von Dufet[692]) beobachteten Werte stimmen gut mit diesen Zahlen überein.

Die spezifische Wärme des geschmolzenen Borax fand Kopp[148]) zwischen 17 und 47° zu 0,229, Regnault[149]) zwischen 16 und 98° zu 0,2382. Für das kristallisierte Dekahydrat gibt Kopp zwischen 19 und 50° die Zahl 0,385 an.

Die Bildungswärme des anhydrischen Salzes aus den Elementen fand Berthelot[663]) zu 748,1 Cal. Die Lösungswärme bestimmten Favre und Valson[693]) zu +10,2 Cal. Für die Lösungswärme des Dekahydrats gibt Thomsen[694]) in 1600 Molen Wasser —25,9, Favre und Valson —23,9 Cal an. Hieraus berechnet sich die Hydratationswärme zu 34,1 Cal.

Löslichkeit. Gleichgewichte zwischen den Hydraten. Die Löslichkeit des Salzes ist von Horn und van Wagener[695]) studiert worden. Bei niedriger Temperatur ist das Dekahydrat die stabile Form. Für diese Substanz als Bodenkörper ergaben sich die Werte:

Temp.:	5	10	30	45	50	55°
Lösl.:	1,3	1,6	3,9	8,1	10,5	14,2 g $Na_2B_4O_7$ in 100 g Wasser.

Bei etwa 60° liegt der Umwandlungspunkt von Deka- in Pentahydrat, das oberhalb dieser Temperatur bis etwa 125° stabil ist. Nach Beobachtungen von van't Hoff und Blasdale wird der Umwandlungspunkt bei Gegenwart von NaCl von 60° bis auf 35,5° herabgedrückt.[686]) Folgende Löslichkeitswerte wurden für das 5-Hydrat als Bodenkörper erhalten:

Temp.:	65	70	80	90	100°
Lösl.:	22,0	24,4	31,4	40,8	52,3 g $Na_2B_4O_7$ in 100 g H_2O.

Nach Lescoeur[687]) besteht oberhalb 125° das Dihydrat.

Die Dichte der wäßrigen Lösungen hat Forster[697]) bei 24° für zwei Konzentrationen (g $Na_2B_4O_7$ in 100 g Lösung) bestimmt:

	1,34	2,65 Proz.
d_4^{24} =	1,0105	1,0247

Bedson und Williams[688]) fanden die Werte:

Proz.:	2,08	2,44	3,65
d_4^{20}:	1,0185	1,0211	1,0331.

Fouqué[632]) gibt die Zahlen an:

Proz.:	0,87	0,87	1,88	1,88
Temp.:	0°	15°	0°	15°
d_4:	1,0084	1,0075	1,0189	1,0178.

Die Tensionsverminderung des Wassers von 100° durch Zusatz von Borax hat Tammann[177]) untersucht:

g $Na_2B_4O_7$/100 g H_2O:	5,78	11,67	14,09	19,07	25,98	38,04	50,22
mm:	13,5	23,0	26,2	32,4	39,0	50,6	63,2

Gerlach[178]) bestimmte die Siedepunkte für Lösungen verschiedener Konzentration (g $Na_2B_4O_7$/100 g H_2O):

Siedep.:	100,5	101	101,5	102	102,5	103	103,5	104	104,5	104,6°
Konz.:	8,64	17,2	26,5	37,5	48,5	61,2	75,4	90,8	109	112,3

Die bei 103° siedende Lösung ist gesättigt, die höheren also übersättigt.

In wäßrigen Boraxlösungen sind verschiedene Gleichgewichte anzunehmen (vergl. hierzu auch Bd. III, 1, S. 28—34). Das Tetraborat-Anion zerfällt in einfache Boratanionen und freie, wegen ihrer Schwäche im wesentlichen undissoziierte Borsäure, etwa nach der Gleichung:

$$B_4O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2\,BO_2' + 2\,HBO_2,$$

und zwar stellt sich dieses Gleichgewicht, im Gegensatz z. B. zu denen zwischen den verschiedenen Phosphatanionen, augenblicklich ein. In der Tat konnten Kahlenberg und Schreiner[681]), sowie Shelton[681a]) durch Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß man zu identischen Lösungen gelangt, gleichviel, ob man von Borax oder den entsprechenden Mengen Natriummetaborat und Borsäure oder Natriumhydroxyd und Borsäure ausgeht. Die Gefrierpunktsmessungen ergaben (c' = g $Na_2B_4O_7$/100 ccm Lösung, C' = Mol/lit, t = Gefrierp., Δ = ber. mol. Depression):

c':	0,2525	0,5050	1,010	2,020
t:	−0,132°	−0,242°	−0,429°	−0,720°
C':	0,0125	0,0250	0,0500	0,100
Δ:	10,6°	9,7°	8,6°	7,2°

Die hohen Werte der molaren Schmelzpunktsdepression in den verdünntesten Lösungen weisen auf einen Zerfall eines Mols $Na_2B_4O_7$ in nahezu 6 Mole hin, entsprechend $Na_2B_4O_7 + H_2O \longrightarrow 2Na^{\cdot} + 2BO_2' + 2HBO_2$. Erst bei höheren Konzentrationen treten die Monoboratanionen und freie Borsäure in erheblichem Grade zu komplexen Ionen zusammen. In die quantitativen Verhältnisse Einblick zu gewinnen versuchten P. Mueller und Abegg[696]), indem sie die freie Borsäure in Boraxlösungen durch Verteilung zwischen diesen und Amylalkohol bestimmten (vgl. Bd. III, 1, S. 33); es ergab sich, daß mit steigender Konzentration immer wachsende Mengen freier Borsäure zu Polyboratbildung verbraucht werden, doch sind die Verhältnisse durch das Auftreten verschiedener Polyboratkomplexe verwickelt (s. w. u.).

Neben den Gleichgewichten zwischen den verschiedenen Boratanionen stellt sich nun noch das gewöhnliche hydrolytische Dissoziationsgleichgewicht ein. Da Boraxlösungen jedenfalls freie Borsäure enthalten, muß die Hydrolyse geringer sein, als in Metaboratlösungen; quantitative Bestimmungen des Hydrolysengrades liegen bis auf eine etwas unvollkommene Versuchsreihe von Shields[609a]) nicht vor, und die Berechnung[285, 681a]) ist durch die ungenaue Kenntnis von der Konstitution der Boraxlösungen erschwert. Jedenfalls reagieren Boraxlösungen alkalisch, und auch beim Zusatz von Mineralsäuren werden, solange noch Boratanionen vorhanden sind, die zugefügten H-Ionen abgefangen. Man kann daher bei starken, nur auf überschüssige H-Ionen reagierenden Indikatoren, wie Methylorange oder p-Nitrophenol, Mineralsäuren mit Boraxlösung ebenso quantitativ titrieren, wie mit $NaHCO_3$ oder NaOH. Setzt man dagegen einer Boraxlösung genügende Mengen mehrwertiger Alkohole, am besten Mannit hinzu, so bilden sich komplexe Säuren von viel stärkerer Azidität als Borsäure, und es läßt sich daher nunmehr die Menge von B, die das Verhältnis 1 B : 1 Na übersteigt, unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit Natronlauge titrieren.

Durch die Hydrolyse beeinflußt ist auch der Gang des Äquivalentleitvermögens von Boraxlösungen, das Walden[613]) bei 25° untersucht hat:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	72,5	76,9	79,8	82,2	84,6	86,9

In höherem Maße als in reinen Boraxlösungen sind Polyborate in solchen Natriumboratlösungen anzunehmen, die mehr überschüssige Borsäure enthalten, wie Auerbach[682]) gezeigt hat. In Lösungen, die an Borsäure gesättigt sind, ist nach seinen Untersuchungen bei 25° nur noch ein kleiner Teil (etwa 7 Proz.) des Salzes als Monoborat, das übrige als Polyborat vorhanden, und zwar enthalten die Polyborate durchschnittlich 5 B auf 1 Na. Auch im kristallisierten Zustande scheint nach den Untersuchungen von Atterberg[683]) und Dukelski[698]) außer Borax (Na : B = 1 : 2) nur noch ein Polyborat von dem Typus 1 Na : 5 B, nämlich $NaB_5O_8 \cdot 5H_2O$, unter gewöhnlichen Umständen beständig zu sein. In der Literatur sind noch andere Polyborate von den Typen 1 Na : 3 B, 1 Na : 4 B und andere beschrieben worden, deren Individualität jedoch nicht sichergestellt ist.[699, 700, 701])

Natriumperborat, $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, wurde zuerst von Tanatar[702]) durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd im Überschuß auf eine Lösung, die Borax und in äquivalenter Menge Natronlauge enthält, dargestellt. Auch durch Elektrolyse einer konzentrierten Lösung von Natriummonoborat scheint es zu entstehen. Constam und Bennett[703]) machen dagegen geltend, daß wegen der großen Ähnlichkeit des Perborats mit Persulfat und Percarbonat

das Salz einer zweibasischen Säure vorliegen müßte. Jedoch ergab die Messung des Äquivalentleitvermögens bei der Verdünnung 32 den Wert 30,7, bei 1024 die Zahl 40,1. Da die Differenz nur 9,4 ausmacht, muß die Säure, der Ostwald-Waldenschen Regel folgend, einbasisch sein. Die chemische Formel würde dann nach der Analyse $NaBO_3$ betragen.

Dagegen führt Tanatar an, daß bei der Elektrolyse Wasserstoffperoxyd an der Anode entsteht, das stets auf Borat unter Perboratbildung einwirkt. Es handelt sich also hierbei um sekundäre Oxydation. Für die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Borat dürfte sprechen, daß der Teilungskoeffizient von H_2O_2 zwischen Wasser und Äther bei Gegenwart von Boraten in der wäßrigen Schicht verkleinert wird. Jedoch meinen Constam und Bennett, daß die Konzentration des bei der Elektrolyse gebildeten Wasserstoffperoxyds zu gering sei, um die Oxydation zu bewirken. Die Frage kann noch nicht als entschieden gelten, da in neuester Zeit Bruhat und Dubois[704]) ebenfalls durch Elektrolyse Perborat erhalten konnten.

Nach Melikoff und Pissarjewsky[705]) ist das bei der Einwirkung von H_2O_2 auf äquivalente Mengen von Borax und NaOH entstehende Salz $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ luftbeständig. In wäßriger Lösung zersetzt es sich, zumal beim gelinden Erwärmen, unter Sauerstoffentwicklung. Fällt man das Salz aus der Lösung bei tiefer Temperatur durch das gleiche Volumen Alkohol, so bildet sich eine Verbindung, die nach dem Trocknen auf einem Tonteller schon an der Luft Sauerstoff abspaltet und daher $NaBO_4$ darstellen dürfte. Das Salz löst sich unter O-Abgabe in Wasser. Aus der Lösung kristallisiert dann das erstgenannte Tetrahydrat des Salzes $NaBO_3$ aus. Die Lösung reagiert infolge Hydrolyse schwach alkalisch.

Nach Bruhat und Dubois[704]) verliert das Tetrahydrat stufenweise sein Kristallwasser, das Monohydrat ist besonders stabil.

Die Löslichkeit beträgt nach Lion[706]):

Temp.:	15	21	26	32°
Lösl.:	2,55	2,69	2,85	3,78 g $NaBO_3$ in 100 g H_2O

Die Lösungswärme bei der Auflösung von 1 Mol in Wasser von 16,1° beträgt —11,56 Cal. Die Löslichkeit der Verbindung wird vergrößert durch Zusatz von Borsäure und gewissen organischen Säuren, wie z. B. Wein- oder Zitronensäure.

Die Lösung verhält sich genau wie eine solche von Wasserstoffperoxyd, z. B. gegen Permanganat. Auch für therapeutische Zwecke sind gute Erfolge mit den Lösungen des Perborats erzielt worden. Auch als Bleichmittel wird das Salz, das ja in der Kälte durchaus beständig ist, in den Handel gebracht.

Ein anderes Perborat „Perborax" der Zusammensetzung $Na_2B_4O_8 \cdot 10H_2O$ erhielt Jaubert[707]) beim Eintragen von einer Mischung aus Natriumsuperoxyd und Borsäure in kaltes Wasser. Zunächst erfolgt klare Lösung. Nach einiger Zeit findet die Abscheidung des Salzes statt. Beim Auflösen der Verbindung in Wasser bildet sich Wasserstoffperoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur wird noch kein Sauerstoff abgespalten. Die Löslichkeit ergab sich zu:

Temp.:	11	22	32°
Lösl.:	4,2	7,1	13,8 g $Na_2B_4O_8$ in 100 g H_2O.

Die Lösung besitzt stark alkalische Reaktion.

Ein merkwürdiges Verhalten wies die Substanz bei den Versuchen auf, sie aus Wasser umzukristallisieren. Es zeigte sich nämlich, daß die zuerst

ausfallenden Kristalle bedeutend reicher an aktivem Sauerstoff waren als die später entstehenden. Die zuletzt sich abscheidende Fraktion enthielt überhaupt keinen aktiven Sauerstoff mehr. Dagegen reicherte sich der Sauerstoff in den ersten Fraktionen bis etwa 10 Proz. an, während dem Salze der angegebenen Zusammensetzung nur ein Gehalt von 4,17 Proz. O entspricht.

Natriumformiat, HCOONa, M.-G. 68,01, wird beim Neutralisieren von Ameisensäure durch Soda erhalten. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung liegt nach Groschuff[708]) bei 253°, nach älteren Angaben von Souchay und Groll[709]) bereits bei 200°. Die Lösungswärme in 150 Molen Wasser wurde von Berthelot[710]) bei 11,5° zu —0,52 Cal bestimmt.

Von Hydraten der Verbindung waren früher ein Mono- und Tetrahydrat beschrieben, beide scheinen aber nach neueren Untersuchungen nicht zu bestehen. Dagegen wies Groschuff die Existenz eines Tri- und eines Dihydrats nach. Bei niedriger Temperatur ist das Trihydrat die stabile Form. Es bildet leicht, wie die entsprechende Form des Natriumacetats, übersättigte Lösungen. Bei 17° geht es in das Dihydrat über, das sich bereits bei 25° in das Anhydrid umwandelt. Meyerhoffer[711]) gibt die Werte von Groschuff in folgender Weise interpoliert wieder:

Temp.:	—20	0	+15	17	21	25	40°
g/100 g H_2O:	29,5	43,8	72,0	79,2	88,3	99,6	107

Temp.:	60	80	100	120°
g/100 g H_2O:	121	138	160	191

Beide Hydrate verwittern an trockener Luft und zerfließen an feuchter, so daß also ihre Kristallwassertension dem mittleren Wasserdampfdruck der Atmosphäre entspricht. Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei etwa 126°. Die Dichte der gesättigten Lösung des Dihydrats bei 18° beträgt 1,317; Reyher[181]) fand bei 25° für die angegebenen Konzentrationen:

Konz.:	1/1	1/2	1/4	1/8 Mol/lit
d_{25}^{25}:	0,0114	0,0058	0,0030	0,0015

Perkin[712]) gibt folgende spez. Gewichte an:

Proz.:	23,15	41,10	23,15	41,10
Temp.:	15	15	20	20°
d:	1,1551	1,2905	1,1526	1,2869

Die Tensionen der wäßrigen Lösungen bei 100° sind von Tammann[177]) gemessen worden. Für die normale Lösung ergab sich eine Erniedrigung von 24,1 mm. Die spezifische Zähigkeit bezogen auf Wasser = 1 bei 25° hat Reyher[181]) bei folgenden Konzentrationen untersucht:

Konz.:	1/1	1/2	1/4	1/8 Mol/lit
Spez. Zähigk.:	1,2069	1,0947	1,0447	1,0231

Die Diffusionskoeffizienten k für die Diffusion in reines Wasser wurden von Scheffer[581]) festgestellt:

Konz.:	0,108	0,225 Mol/Liter
Temp.:	8	9,5°
k:	0,69	0,73 qcm/Tage.

Für das Äquivalentleitvermögen bei 25° gibt Ostwald[713]) die Werte an:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	87,8	90,7	92,6	94,4	96,2	98,1

Beim Erhitzen auf etwa 250° spaltet das Salz Wasserstoff ab und geht in Oxalat über. Bei der Destillation mit Ätznatron entsteht Natriumcarbonat und Wasserstoff.

Durch Zusammenbringen von äquivalenten Mengen Natriumformiat und wasserfreier Ameisensäure in der Kälte läßt sich ein saures Formiat $NaH(HCO_2)_2$ als farblose harte Masse erhalten, die bei Anwendung eines Überschusses von Ameisensäure in sehr zerfließlichen Nadeln sich abscheidet. Nach thermometrischen Beobachtungen findet bei 66° Umwandlung des sauren Salzes in neutrales Salz und Ameisensäure statt (Groschuff).

Die anscheinend erhebliche Löslichkeit des sauren Salzes in Wasser wurde nicht näher untersucht. Für die Löslichkeit in Ameisensäure, berechnet auf g neutrales Salz in 100 g Lösung, ergaben sich die folgenden Werte:

Temp.:	0	25,5	66,5	70	73	85°
g HCOONa:	22,35	29,62	41,08	41,27	41,60	43,09

Da die Lösungen ebenso wie die des neutralen Salzes leicht Übersättigungserscheinungen aufwiesen, konnte auch unterhalb der Umwandlungstemperatur die Löslichkeit des metastabilen neutralen Formiats in Ameisensäure bestimmt werden. Bei 45,5° wurde der Wert 38,85 g in 100 g der Lösung beobachtet.

Natriumacetat, CH_3COONa, M.-G. 82,02, entsteht bei der Neutralisation von Essigsäure mit Soda. Das spezifische Gewicht der anhydrischen Verbindung wird von Schroeder[92]) zu 1,529, das des Trihydrats im Mittel zu 1,453 angegeben. Das letztere schmilzt bei 58° in seinem Kristallwasser und kann auf Zusatz einer kleinen Menge Wasser leicht übersättigte Lösungen bilden. Die Kristallisation erfolgt nach Eintragen eines Keimes unter beträchtlicher Erwärmung. Das Salz schießt hierbei in langen spießigen Kristallen an. Das wasserfreie Salz schmilzt dagegen erst bei hoher Temperatur. Schaffgottsch[562]) gibt als Erstarrungspunkt 319° an.

Die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen beträgt nach Berthelot[714]) 170,3 Cal. Bei der Auflösung der wasserfreien Substanz in 200 Molen Wasser werden nach Thomsen[694]) 3,87, nach Berthelot[715]) in 250 Molen 4,08 Cal bei 7,5° entwickelt. Dagegen erfolgt die Auflösung des Trihydrats unter Abkühlung der Lösung, und zwar beträgt die Wärmetönung nach Thomsen bei Benutzung von 400 Molen Wasser —4,8, nach Berthelot bei 21° und Verwendung von 200 Molen —4,6 Cal. Hieraus berechnet sich die Hydratationswärme bei der Bildung des Dihydrats zu 8,7 Cal. Die Verdünnungswärme wurde von Thomsen, ausgehend von einer Lösung von 2 Molen des Salzes in 20 Molen Wasser, für die folgenden Verdünnungen gemessen:

Verdünnung:	50	100	200 Mole
Wärmetönung:	+0,664	+0,832	+0,936 Cal.

Die Dissoziationswärme berechnete Arrhenius[105]) aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit für die mittlere Temperatur von 35° und die $^1/_{10}$-normale Lösung zu +0,391 Cal.

Die Löslichkeit des Salzes in Wasser wurde von Schiavon[716]) ermittelt. Hierbei ergaben sich folgende Zahlen (umgerechnet):

Temp.:	9	13	37	41°
Lösl.:	40	43,5	61,0	68,0 g $C_2H_3O_2Na$/100 g Wasser.

Die Werte beziehen sich anscheinend auf das Trihydrat als Bodenkörper, da entsprechend der Lösungswärme, die Löslichkeit des anhydrischen Salzes

innerhalb seines Stabilitätsgebiets mit steigender Temperatur abnehmen muß. Aus den Zahlen geht nicht hervor, wo der Umwandlungspunkt in das Anhydrid liegt.

Über die Existenz noch anderer Hydrate als des Trihydrats liegen Andeutungen vor in einer Untersuchung von Lescoeur[687]), welcher die Kristallwassertension des festen Salzes maß und aus den erhaltenen Zahlen auf die Existenz eines 1,5-Hydrats schließt. Dagegen fand Müller-Erzbach[717]) bei der Bestimmung des Dampfdruckes von Trihydrat nach der dynamischen Methode, daß alle drei Wassermolekeln in gleicher Weise abgegeben werden. Andererseits schließt Pickering[718]) aus den Unstetigkeitspunkten der Kurven für die Abhängigkeit der Lösungswärme des Salzes von der Temperatur auf das Vorhandensein noch anderer Hydratationsstufen.

Die wäßrige Lösung reagiert infolge geringer hydrolytischer Dissoziation schwach alkalisch. Shields[696]) bestimmte den Hydrolysengrad in der $^1/_{10}$-normalen Lösung zu 0,008 Proz. in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem von Walker[265]) berechneten Werte.

Die Dichte der wäßrigen Lösungen beträgt bei 17,5° nach Franz[719]):

Proz. $C_2H_3O_2Na$:	5	10	15	20	25	30
$d_{17,5}^{17,5}$:	1,0292	1,0538	1,0802	1,1074	1,1374	1,1706.

Gerlach[720]) gibt die folgenden Werte an:

Proz.:	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	24	28	30
$d_{17,5}^{17,5}$:	1,010	1,021	1,031	1,042	1,052	1,063	1,074	1,085	1,096	1,107	1,130	1,154	1,166.

Reyher[181]) untersuchte die Dichte und innere Reibung bei Lösungen folgender Konzentration:

Mol/lit:	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$
d_{25}^{25}:	1,0411	1,0213	1,0109	1,0057
Spez. Zähigk.:	1,3915	1,1806	1,0889	1,0439

Lauenstein[721]) gibt hierfür die gleichen Werte an.

Der Diffusionskoeffizient wurde von Scheffer[581]) für die Konzentration 0,0465 Mol/Liter bei 4,5° zu k = 0,52 qcm/Tage gefunden. Kawalki[722]) erhielt für die Konzentration 0,203 Mol/Liter bei 12° den Wert 0,67 qcm/Tage.

Die Tensionsverminderung des Wassers von 100° hat Tammann[177]) für die folgenden Mengen $NaC_2H_3O_2$ in 100 g H_2O gemessen:

g:	7,68	12,26	16,92	23,78	27,48	31,24	36,80	40,39	43,50	48,83	63,85	71,76	77,99
mm:	22,3	38,2	53,9	79,7	93,2	106,5	126,8	141,1	153,2	172,0	221,5	244,4	261,1

Die Siedetemperaturen für verschiedene Konzentrationen (g $NaC_2H_3O_2$/100 g H_2O) gibt Gerlach[178]) an:

Temp.:	102	104	106	108	110	112	114	116°	118	120	122	124	125°
Konz.:	16	30,5	42,5	54	66	78,5	92	107,5	126	146	168	194	207

Die letzte Zahl gilt für die gesättigte Lösung.

Für die Siedepunktserhöhungen der wäßrigen Lösungen ergaben sich die Zahlen ($c = g\ NaC_2H_3O_2/100\ g\ H_2O$; $C = Mol/1000\ g\ H_2O$; t = Siedepunktserhöhung; Δ = ber. mol. Erhöhung):

c:	1,01	2,08	4,897	8,584	15,43
t:	0,115	0,230	0,545	1,005	1,870°
C:	0,123	0,253	0,597	1,046	1,880
Δ:	0,93	0,91	0,91	0,96	0,995°

Beckmann[723]), Schlamp.[240])

Landsberger[241]) beobachtete nach seiner Methode die Siedepunktserhöhungen:

c:	4,42	6,55	9,32	15,37 g in 100 g H_2O
t:	0,50	0,75	1,07	1,80°

Für die Schmelzpunktserniedrigung fanden Chambers und Frazer[724]) (c' = g/100 ccm Lösung, C' = Mol/lit, t = Gefrierpunkt, Δ = ber. mol. Depression):

c':	0,4760	0,9520
t:	—0,211	—0,413°
C':	0,058	0,116
Δ:	3,6	3,55°

Für eine Lösung von 1,904 g in 100 g H_2O fand Petersen[627]) die Depression —0,845°.

Für die Leitfähigkeit fand Kohlrausch[725]) die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen. Hierin bedeutet P den Prozentgehalt der Lösung, C die Konzentration ausgedrückt in Mol/Liter, d die Dichte bei 18° bezogen auf Wasser von 4°, $\varkappa_{18}$ die spezifische, Λ die äquivalente Leitfähigkeit, a den Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens für die mittlere Temperatur von 22°, berechnet aus den Beobachtungen bei 18 und 26°:

P	C	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	Λ	a
5	0,624	1,025	295	47,3	0,0251
10	1,281	1,051	481	37,5	0,0259
20	2,690	1,104	651	24,20	0,0293
30	4,237	1,159	600	14,16	0,0350
32	4,562	1,170	569	12,47	0,0371

Ostwald[713]) untersuchte das Äquivalentleitvermögen bei 25°:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	75,5	77,6	79,8	81,6	83,5	85,0

während Arrhenius[105]) aus Beobachtungen bei 18 und 52° für die mittlere Temperatur von 35° die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei folgenden Konzentrationen berechnete:

Mol/lit:	0,5	0,1	0,01	0,001	1 : ∞
a:	0,0271	0,0261	0,0274	0,0268	0,0268.

Aus dem Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens berechnete Arrhenius die Dissoziationswärme des Salzes in n/10-Lösung bei 35° zu +0,391 Cal und hieraus die Neutralisationswärme beim Zusammenbringen von 1 Mol Essigsäure und 1 Mol Natronlauge zu 13,070 Cal, während Thomsen experimentell bei 18—20° 13,400 Cal erhielt.

Die Überführungszahl des Anions fand Hittorf[591]) aus Überführungsversuchen an 0,3 bis 0,13 normalen Lösungen bei 8° zu 0,433.

Die Brechungsexponenten einer normalen Natriumacetatlösung und deren Cl-Substitutionsprodukte sind nach Ostwald[726])

für CH_3COONa	$CH_2ClCOONa$	$CHCl_2COONa$	CCl_3COONa
1,33880	1,34096	1,34263	1,34427

Dadurch war die Annahme von Walter[727]), daß äquivalente Salzlösungen gleiche Brechungsexponenten besitzen, widerlegt.

Die Löslichkeit des Salzes in wäßrigem Äthylalkohol hat Gérardin[227]) bei 18° bestimmt (g $NaC_2H_3O_2$/100 g Lösungsmittel):

Proz. Alk.:	5,2	9,8	23	29	38	45	59	86	91
Lösl.:	38,0	35,9	29,8	27,5	23,5	20,4	14,6	3,9	2,1

Für absoluten Alkohol fand Bödtker[728]) bei Zimmertemperatur die Löslichkeit 1,8 g in 100 g des Lösungsmittels.

Schiavon[716]) gibt die folgenden Werte an:

Proz. Alk.:	98,4	98,4	98,4	90	90	63	63	63	63	40
Temp.:	8	12	19	11	13	15	16,5°	18	21	23°
Lösl.:	2,08	2,12	2,33	2,06	2,13	13,46	13,53 g	13,89	14,66	28,57 g.

Die Zahlen beziehen sich auf das Trihydrat als Bodenkörper.

Auch von dem Natriumacetat existiert wie beim Formiat ein saures Salz, das beim Lösen von Acetat in Essigsäure unter Innehaltung bestimmter Gewichtsverhältnisse in Kristallen erhalten werden kann. Lescoeur[687]) schließt aus den von ihm beobachteten Unstetigkeiten bei der Untersuchung der Tensionen essigsaurer Acetatlösungen bei verschiedenen Temperaturen auf die Existenz mehrerer saurer Salze, die die beiden Komponenten in verschiedenem Gewichtsverhältnis enthalten.

Ein **Peracetat** des Natriums wurde von Tafel[729]) in Analogie mit den Perboraten usw. erhalten, indem Natriumsuperoxyd mit Eisessig in alkoholischer Lösung in der Kälte zusammengebracht wurde. Das auskristallisierende Salz gibt beim Erwärmen Sauerstoff ab. Die wäßrige Lösung verhält sich wie Wasserstoffperoxyd.

Natriumoxalat, $Na_2C_2O_4$, M.-G. 134,00, bildet sich bei der Neutralisation von Oxalsäure mit 2 Molen Natronlauge. Die Wärmetönung beträgt hierbei nach Thomsen 28,28 Cal. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Berthelot[730]) 315,0 Cal. Hydrate des Salzes sind nicht bekannt. Den eutektischen Punkt für Eis und anhydrisches Salz beobachtete Guthrie[507]) bei —1,7°. Für die Löslichkeit in Wasser finden sich in der Literatur folgende Angaben:

Temp.:	15,5	21,8	100°
Lösl.:	3,22	3,74	6,33 g in 100 g Wasser
	Souchay u. Lenssen[731]),	Pohl[732]),	S. u. L.

Die Dichte und spezifische Zähigkeit der 1/4- und 1/8-normalen Lösungen hat Lauenstein[620]) bei 25° untersucht:

	d_{25}^{25}	Spez. Zähigk.
n/4:	1,0132	1,0573
n/8:	1,0066	1,0282.

Die Äquivalentleitfähigkeit bei 25° hat Ostwald[713]) gemessen:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	93,0	98,4	103,7	107,8	111,7	115,4.

Die Lösung reagiert schwach alkalisch.

Durch Behandeln des Salzes mit der äquivalenten Menge Oxalsäure entsteht das saure Salz, $NaHC_2O_4$, das ein Monohydrat bildet. Die Neutralisationswärme beim Zusammengießen von 1 Mol Oxalsäure mit 1 Mol Natronlauge wurde von Thomsen zu 13,84 Cal, die Bildungswärme aus den Elementen von Berthelot[730]) zu 258,2 Cal bestimmt. Die Löslichkeit in Wasser wird von Souchay und Lenssen[731]) zu 1,7 g in 100 g Wasser bei 15,5° angegeben.

Natriumtartrate, $Na_2C_4H_4O_6$, bilden sich bei der Neutralisation der entsprechenden Formen der Weinsäure mit Natriumcarbonat. Das Racemat kristallisiert wasserfrei, das d- und l-Tartrat mit 2 Molekeln Wasser.

Die Löslichkeit des Racemats beträgt bei 25° 18,0 g, die der Tartrate nach Osann[733]) bei

	6	24	38	42,5°
Lösl.:	28,90	43,86	57,14	66,67 g anhydr. Salz/100 g Wasser.

Die Dichte und spezifische Zähigkeit von Natriumtartrat-Lösungen hat Lauenstein[721]) für folgende Normalitäten bestimmt:

n:	1/1	1/2	1/4	1/8
d^{25}_{25}:	1,0651	1,0331	0,0166	0,0085
Spez. Zähigk.:	1,3365	1,1502	1,0724	1,0300

Für die Tensionsverminderung des Wassers bei 100° durch Natriumtartrat fand Tammann[177]) die folgenden Werte:

g/100 gH_2O:	16,04	43,47	51,73	70,94	93,09	122,53
mm:	24,1	64,5	73,2	100,0	127,6	159,4.

Gerlach[178]) hat die Siedetemperaturen für Lösungen verschiedener Konzentration (g $Na_2C_4H_4O_6$/100 g H_2O) bei 760 mm Druck gemessen:

Temp.:	101	102	103	104	105	106	107	108	108,4°
Konz.:	17,5	35	52	69	86	103	120	137,5	146

Die letzte Zahl gilt für die gesättigte Lösung. Die Zusammensetzung des Bodenkörpers ist hierbei nicht sicher, da Umwandlungspunkte für das Dihydrat in wasserärmere Verbindungen nicht feststehen.

Das Äquivalentleitvermögen der wäßrigen Lösung bei 25° hat Ostwald[713]) gemessen:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	79,8	86,0	90,8	95,2	99,2	102,4.

Die spezifische Drehung des d-Tartrats gibt Landolt[734]) zu 30,85, das molekulare Drehungsvermögen zu 58,85 bezogen auf die D-Linie an. Aus den Tabellen von Pribram und Glücksmann[735]) seien die folgenden Werte für die Dichte und spezifische Drehung der wäßrigen Lösungen des d-Tartrats angeführt (g $Na_2C_4H_4O_6$/100 g Lösung):

Proz.:	0,61	2,45	4,96	6,79	8,59	11,39	15,24
d^{20}_4:	1,0025	1,0156	1,0334	1,0467	1,0599	1,0806	1,1097
$[\alpha]^{20}_D$:	31,02	31,01	30,98	30,97	30,84	30,66	30,39°

Proz.:	18,25	22,61	28,32
d_4^{20}:	1,1338	1,1685	1,2156
$[\alpha]_D^{20}$:	30,19	29,73	29,09°.

Die Kurve der Abhängigkeit der Drehung von dem Gehalte der Lösung an Salz besteht aus drei Zweigen. Für einen Prozentgehalt p der Lösung zwischen 0,6 und 6,8 Proz. Salz in 100 g Lösung gilt die Gleichung: $[\alpha]_D = 31{,}02 - 0{,}00919 \cdot p$. Der zweite Teil reicht von einem Prozentgehalt von 6,8 bis 19 und wird durch die Gleichung bestimmt: $[\alpha]_D = 31{,}42 - 0{,}06766\, p$, der letzte Teil der Kurve endlich gilt für Konzentrationen von 19 bis 29 Proz. und genügt der Gleichung: $[\alpha]_D = 32{,}30 - 0{,}1138 \cdot p$.

Durch Zusatz der berechneten Mengen Trauben- bez. Weinsäure zu den neutralen Salzen können die entsprechenden sauren Salze erhalten werden.

Die Löslichkeit des **Natriumhydrotartrats,** $NaHC_4H_4O_6$, wurde von Makowezki[735a]) bestimmt:

Temp.:	0,5	2,5	16,6	18	23	30°
Lösl.:	4,14	4,87	6,10	6,34	6,84	8,42 g in 100 g H_2O.

Landolt fand das spezifische Drehungsvermögen 23,95, das molekulare 41,19°.

Die **Doppeltartrate** der Alkalien beanspruchen ein besonderes Interesse deshalb, weil ein Glied dieser Reihe, das Natrium-Ammoniumsalz, bekanntlich zur ersten Isolierung optisch aktiver Substanzen gedient hat (Pasteur[736])). Die Umwandlungen zwischen den verschiedenen K-Na-Racematen und Tartraten sind an bestimmte Temperaturen gebunden. Die ziemlich komplizierten Verhältnisse sind durch die Untersuchungen von van't Hoff und H. Goldschmidt[737]) sowie van Leeuwen[738]) aufgeklärt worden.

Von Doppelracematen des Kaliums und Natriums ist ein Trihydrat von Wyrouboff[739]) beschrieben worden. Dagegen erhielten Mitscherlich[740]) und Fresenius[741]) beim Neutralisieren von Weinsäure mit äquivalenten Mengen Natron- und Kalilauge, oder von Kaliumhydrotartrat mit Soda ein Tetrahydrat. Das Racemat von Wyrouboff steht bei -6^0 im Gleichgewicht mit dem Gemisch von d-K-Na-Tartrat und l-K-Na-Tartrat:

$$(\text{Na-K-Tartrat} \cdot 3\,H_2O)_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,(\text{Na-K-Tartrat} \cdot 4\,H_2O).$$

Bei höherer Temperatur ist das Salz von Wyrouboff stabil bis etwa $+41^0$, wo Zerfall in die beiden Einzelsalze, das wasserfreie Natriumracemat und das Dihydrat des Kaliumracemats stattfindet. Außerdem besteht noch ein Gleichgewicht für die unmittelbare Umwandlung der beiden Tartrate in die Einzelracemate bei 33^0 (van't Hoff und Goldschmidt).

Für das rechts-K-Na-Tartrat (Seignettesalz) besteht ferner noch eine Umwandlungstemperatur von 55^0 für die Spaltung in rechts-Na- und rechts-K-Tartrat im Sinne der Gleichung:

$$4(\text{Na-K-Tartrat} \cdot 4\,H_2O) \rightleftarrows 2(Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2\,H_2O) + 2(K_2C_4H_4O_6 \cdot {}^1\!/_2H_2O) + 11\,H_2O.$$ [742])

Die Kristalle der optisch-aktiven Verbindungen weisen Hemiëdrie auf. Das spezifische Gewicht des Racemats von Wyrouboff ergab sich zu 1,783.

Die Löslichkeit des Seignettesalzes beträgt nach Osann[743]):

Temp.:	3	11	26°
Lösl.:	30,3	41,7	66,7 g in 100 g Wasser.

Die spezifische Drehung fand Landolt[734]) zu $[\alpha]_D = 29,67$, die molekulare zu 62,34°.

Gerlach[178]) gibt folgende Siedepunkte der Seignettesalz-Lösungen an:

Temp.:	105	110	115	120	125	130	135°
Gehalt:	84,8	171	272,5	390	510	671	855 g in 100 g H_2O
Temp.:	140	145	150	155	160	165°	
Gehalt:	1087	1429	2000	3125	6666	∞ g in 100 g H_2O.	

Die spezifischen Gewichte der Lösungen hat Gerlach bei 17,5° gemessen:

Proz.:	7,45	14,90	22,34	29,79	37,24
$d_{17,5}^{17,5}$:	1,051	1,105	1,162	1,223	1,289.

Für die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen fand van't Hoff[741]) (c' = g anhydr. Salz/100 ccm Lösg.; C' = Mol/lit; t = Gefrierp.; $\varDelta$ = ber. mol. Depression):

c':	0,364	0,729	1,459
t:	—0,082	—0,164	—0,320°
C':	0,0173	0,0347	0,0694
$\varDelta$:	4,7	4,7	4,6°

Auch ein Rubidium-Natrium-Doppelracemat ist von Wyrouboff[739]) beschrieben worden.

Literatur.

1) Bunge, Lieb. Ann. **172**, 16, 1874.
2) Diergart, Journ. f. prakt. Chem. (2) **61**, 512, 1900.
3) s. Hinrichsen, Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre, Stuttgart, 1902, S. 54 ff.
4) Davy, Ostwalds Klassiker Nr. 45.
5) s. Oettel, Entwicklung der elektrochemischen Industrie, Stuttgart 1896.
6) Castner, D. R.-P. 58121, 1890.
7) Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 349, 1901.
8) Höpfner, D. R.-P. 30414, 1884.
9) Ashcroft, D. R.-P. 158574, 1903.
10) Grabau, D. R.-P. 56230, 1890.
11) Konsort. f. elektrochem. Industr. Nürnberg. D. R.-P. 160540, 1904.
12) Darling, D. R.-P. 83097, Journ. Franklin Inst. **153**, 65, 1902.
13) Graham-Otto, Lehrbuch d. anorg. Chemie **3**, 281, 1884.
14) Schädler, Ann. Chem. **20**, 2, 1836.
15) Deville, Ann. chim. phys. [3] **46**, 415, 1856.
16) Donny und Maresca, s. Graham-Otto, a. a. O., S. 56.
17) Warren, Chem. News **64**, 239, 1891.
18) Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R.-P. 138368, 1901.
19) Deville, Ann. chim. phys. [3] **43**, 5, 1855.
20) Castner, D. R.-P. 40415, 1886.
21) Thomas, Engl. P. 6367, 1884.
22) Thompson, Engl. Pat. 2101, 1879.
23) Winkler, Ber. d. deutsch. chem. Ges., **23**, 46, 1890.
24) Bamberger, ebenda **31**, 54, 1898.
25) Salet, ebenda **9**, 354, 1876.
26) Kahlenberg u. Schlundt, Journ. phys. Chemistry **9**, 257, 1905.
27) Dudley, Amer. Chem. Journ. **14**, 185, 1892.
28) Linnemann, Journ. f. prakt. Chem. **75**, 128, 1858.
29) Baumhauer, ebenda **102**, 123, 361, 1867.
30) Bunsen u. Matthiessen, Lieb. Ann. **94**, 110, 1855.
31) Graham-Otto, Lehrbuch d. anorg. Chem. **3**, 284, 1884.
32) Böttger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1536, 1874.
33) Vaubel, Ztschr. f. angew. Chem. **1892**, 200.

34) Engler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2186, 1879.
35) Long, Journ. Chem. Soc. **13**, 122, 1860.
36) Bunsen, Lieb. Ann. **125**, 368, 1863.
37) Vicentini u. Omodei, Wied. Ann. Beibl. **12**, 176, 1888.
38) Regnault, Ann. chim. phys. (3) **46**, 257, 1856.
39) Holt und Sims, Journ. chem. Soc. **65**, 432, 1894.
40) Kurnakow und Puschin, Ztschr. f. anorg. Chem. **30**, 109, 1902.
41) Tammann, Wied. Ann. **68**, 636, 1899.
42) Carnelley und Carleton-Williams, Journ. Chem. Soc. **35**, 563, 1879; **37**, 125, 1880.
43) Perman, ebenda **55**, 326, 1889.
44) Ruff und Johannsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3601, 1905.
45) Krafft und Bergfeld, ebenda S. 254.
46) Gebhardt, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **3**, 184, 1905.
46a) Wood und Moore, Phil. Mag. (6) **6**, 362, 1903.
47) Dewar und Scott, Proc. Royal Soc. **28**, 206, 490, 1879.
48) Dewar und Scott, Chem. News **40**, 293, 1879.
49) V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 391, 1880.
50) Siehe dagegen Ruff u. Johannsen a. a. O. (44).
51) Ramsay, Journ. Chem. Soc. **55**, 521, 1889; vgl. Meyer, Ztschr. f. physik. Chem. **7**, 477, 1891; s. dagegen Haber u. Sack, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 245, 1902; Haber, Ztschr. f. physik. Chem. **41**, 399, 1902.
51a) Tammann, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 441, 1889; Heycock u. Neville, Journ. Chem. Soc. **1889**, 666; **1890**, 376; **1892**, 904; Phil. Trans. **189**, A. 25, 1897; Abegg u. Sackur, Winkelm. Hdb. d. Phys. 2. Aufl. III, 797, 1906.
52) Hagen, Wied. Ann. **19**, 436, 1883.
53) Dewar, Proc. Royal Soc. **70**, 237, 1902.
54) Regnault, Pogg. Ann. **98**, 396, 1856.
55) Schüz, Wied. Ann. **46**, 177, 1892.
56) Joannis, Ann. chim. phys. (6) **12**, 381, 1887.
57) Bernini, Physik. Ztschr. **7**, 168, 1906.
57a) Nordmeyer und Bernoulli, Ber. d. deutsch. physik. Ges. **5**, 175, 1907.
58) Matthiessen, Pogg. Ann. **100**, 177, 1857.
59) Bernini, Cimento, (5) **8**, 262, 1904.
60) Bernini, Physik. Ztschr. **5**, 241, 1904.
60a) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, S. 226.
61) Gay-Lussac und Thénard, Gmelin-Kraut-Friedheim, Hdb. d. anorg. Chem. 7. Aufl., Bd. II, S. 277, 1906.
62) Schroeder, Pogg. Ann. **106**, 226; **107**, 113, 1859.
63) Baumhauer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 655, 1873.
65) Ramsay, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2145, 1880.
66) Dewar, Chem. News **85**, 289, 1902.
66a) Richards und Brink, Journ. Amer. chem. soc. **29**, 117, 1907.
66b) Richards, Ztschr. f. physik. Chem. **61**, 77, 1907.
67) Quincke, Pogg. Ann. **134**, 356; **135**, 621, 1868.
69) Cohen, Chem. News **54**, 305, 1886.
70) Ostwald, Grundriß d. allgem. Chem. (3. Aufl.), S. 281, 1899.
71) Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 36, 270, 1888.
72) Vgl. Abegg, „Die Theorie der elektrolyt. Dissoziation", Stuttgart 1903, S. 81, sowie Drucker, „Die Anomalie der starken Elektrolyte", Stuttgart 1905.
73) Rudolphi, Ztschr. f. physik. Chem. **17**, 385, 1895.
74) van't Hoff, ebenda **18**, 300, 1895; s. auch Storch, ebenda **19**, 13, 1895.
75) Kohlrausch, ebenda **18**, 662, 1895.
76) Roloff, Ztschr. f. angew. Chem. **15**, 525, 561, 585, 1902.
77) Abegg, a. a. O.[72]), S. 88.
78) Jahn, Ztschr. f. physik. Chem. **35**, 1, 1900 u. flg.
79) Biltz, ebenda **40**, 185, 1902.
80) Abegg und Bodländer, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 496, 1899.
81) Kahlenberg, Journ. phys. Chemistry **5**, 375, 1901.

82) Wilsmore, Ztschr. f. phys. Chem. **35**, 291, 1900.
82a) Haber u. Sack, Ztschr. f. Elektroch. **8**, 246, 1902. [S. 155.
83) Rudorff, Das periodische System der Elemente, Hamburg u. Leipzig 1904.
84) Drucker, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 81, 1907. Siehe auch Jahn, Ztschr. f. phys. Chem. **59**, 31, 1907.
85) Kohlrausch u. Maltby, Sitzber. d. Berl. Akad. **44**, 1, 1900; Kohlrausch, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 342, 1907.
87) Troost und Hautefeuille, Compt. rend. **78**, 809, 1874.
88) Moutard, ebenda **79**, 1242, 1874.
89) Moissan, ebenda **134**, 71, 1902.
90) de Forcrand, ebenda **140**, 990, 1905.
91) Schuch, Lieb. Ann. **126**, 108, 1863; s. auch Jean, Compt. rend. **66**, 801, 1868.
91a) Plato, Ztschr. f. physik. Chem. **58**, 350, 1907.
92) Schröder, Dichtigkeitsmessgn. Heidelberg 1873.
93) Ruff u. Plato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2363, 1903.
94) Frémy, Ann. chim. phys. (3) **47**, 32, 1856.
95) Mylius und Funk, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1718, 1897.
96) Ditte, Compt. rend. **123**, 1283, 1896.
97) Guthrie, Phil. Mag. (5) **6**, 40, 1878.
98) Gerlach, Ztschr. f. analyt. Chem. **27**, 277, 1888.
99) Thomsen, Thermochem. Untersuch., Bd. I, 1884.
100) Guntz, Compt. rend. **97**, 1558, 1883.
101) Baud, Journ. de phys. (4) **2**, 569, 1903.
102) Tammann, Mém. de l'Acad. Pétersbourg (7) **35**, 1887.
103) Kohlrausch u. v. Steinwehr, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **1902**, 581.
104) Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 49, 1888.
105) Arrhenius, ebenda **9**, 339, 1892.
106) Deutsches Bäderbuch, bearb. unter Mitwirk. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes. Leipz. 1907, S. 215 u. 147.
107) Traube, Jahrb. f. Mineral. **2**, 163, 1892.
108) Orloff, Ztschr. f. Kristallogr. **24**, 515, 1895.
109) Wittjen und Precht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1454, 1883.
110) Goldstein, Wied. Ann. **54**, 371, 1895.
111) Wiedemann und Schmidt, ebenda, S. 622 u. **64**, 78, 1898.
112) Elster und Geitel, ebenda **59**, 487, 1896.
113) Giesel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 156, 1897; vgl. auch Kreutz, ebenda
114) Abegg, Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 18, 1898. [S. 403.
115) Wöhler u. Kasarnowsky, Ztschr. f. anorg. Chem. **47**, 353, 1905.
116) Siedentopf, Physik. Ztschr. **8**, 855, 1905.
117) Pieszczek, Pharm. Ztg. **51**, 700, 1906.
118) Bunge, Physiolog. Chemie. Leipzig bei Vogel, 4. Aufl., 1898, S. 100.
119) Carnelley, Journ. Chem. Soc. **29**, 489, 1876.
120) Carnelley, ibid. **33**, 273, 1878.
121) V. Meyer, Riddle und Lamb, Ber. d. deut. chem. Ges. **26**, 3129, 1893.
122) Le Chatelier, Compt. rend. **118**, 350, 1894.
123) Mac Crae, Ann. Phys. (3) **55**, 95, 1895.
124) Ramsay und Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360, 1896.
125) Ruff und Plato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2357, 1903.
126) Hüttner und Tammann, Ztschr. f. anorg. Chem. **43**, 215, 1905.
127) Arndt, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 337, 1906.
128) Nernst, Gött. Nachr. **1903**, 75.
129) Rügheimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3030, 1903. S. ferner Lieb. Ann. **339**, 326, 1905.
129a) Beckmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 180, 1907.
130) Plato, Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 721, 1906.
131) Krickmeyer, ebenda **21**, 53, 1896.
132) S. dagegen Ruff, Chem. Zentralbl. 1906, I, 1728.
133) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) **25**, 8, 1882.
134) Beketow, Ztschr. f. anorg. Chem. **40**, 855, 1904.

135) Kurnakow und Shemtschushny, Chem. Zentralbl. **1906**, I, 527.
136) Clarke, Constants of nature I, 1873.
137) Retgers, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 289, 1889.
138) Krickmeyer, ebenda **21**, 53, 1896.
139) Brunner, Ztschr. f. anorg. Chem. **38**, 350, 1904.
140) Stefan, Wien. Ber. **63**, (2) 239, 1871.
141) Langley, Ann. chim. phys. (6) **9**, 92, 1886.
142) Borel, Compt. rend. **120**, 1405, 1895.
143) Martens, Ann. d. Phys. (4) **8**, 459, 1902.
144) Dufet, Bull. soc. minér. **14**, 130, 1891.
145) Braun, Wied. Ann. **31**, 855, 1887.
146) Braun, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 958, 1874.
147) Poincaré, Compt. rend. **109**, 174, 1889.
148) Kopp, Lieb. Ann. Suppl. III, **1**, 289, 1864 65.
149) Regnault, Pogg. Ann. **53**, 60, 243, 1841.
150) Weber, Arch. sc. phys. et nat. (3) **33**, 590, 1895.
151) Voigt, Wied. Ann. **36**, 642, 1888; s. auch Koch, ibid. **5**, 521, 1878; Röntgen u. Schneider, ibid. **34**, 531, 1888.
152) Meyerhoffer, Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Physik.-chem. Tabellen, 1905, III. Aufl., S. 556.
153) Andreae, Journ. f. prakt. Chem. (2) **29**, 467, 1884.
154) Berkeley, Transact. Roy. Soc. **203 A**, 206, 1904.
155) Tilden und Shenstone, Transact. Roy. Soc. **175**, 32, 1884.
156) Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. (2) **16**, 328, 1877.
157) Siehe auch Stackelberg, Ztschr. f. physik. Chem. **20**, 159, 1896.
158) Meyerhoffer und Saunders, Ztschr. f. physik. Chem. **28**, 461, 1899.
159) Meyerhoffer, Ibid. **31**, 381, 1899.
160) de Coppet, Ann. chim. phys. (4) **25**, 511, 1872.
161) W. A. Roth, Land.-Börnst.-Meyerh. Tabellen, III. Aufl., 488.
162) Hausrath, Ann. d. Phys. (4) **9**, 546, 1902.
163) Osaka, Ztschr. f. physik. Chem. **41**, 562, 1902.
164) Nernst und Abegg, Ibid. **15**, 688, 1894.
165) Raoult, Ibid. **27**, 658, 1898.
166) Biltz, Ibid. **40**, 199, 1902.
167) Kahlenberg, Journ. of phys. Chem. **5**, 353, 1901; vgl. Le Blanc u. Noyes, Ztschr. f. phys. Chem. **6**, 394, 1890.
168) Jones, Ibid. **11**, 112, 1893.
169) Loomis, Wied. Ann. **51**, 515, 1894.
170) Abegg, Ztschr. f. physik. Chem. **20**, 220, 1895.
171) Loomis, Wied. Ann. **60**, 527, 1897; vgl. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **2**, 496, 1888.
172) Jahn, Ztschr. f. physik. Chem. **50**, 129, 1904. Siehe auch 84) Jahn.
173) W. A. Roth, Land.-Börnst.-Meyerh. Tabellen, III. Aufl., S. 499.
174) Smits, Ztschr. f. physik. Chem. **39**, 385, 1902.
175) Landsberger, Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 452, 1898.
176) Dieterici, Wied. Ann. **42**, 513, 1891.
177) Tammann, Mém. de l'Acad. Pétersbourg (7) **35**, 1887; s. ferner Wied. Ann. **24**, 530, 1885.
178) Gerlach, Ztschr. f. analyt. Chem. **26**, 413, 1887.
179) Schütt, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 349, 1890.
180) Andreae, Journ. f. prakt. Chem. **30**, 305, 1884.
181) Reyher, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 744, 1888; Arrhenius, ibid. **1**, 285, 1887. Über absol. Zähigkeit siehe Hosking, Phil. Mag. (5) **49**, 274, 1900.
182) Schütt, Ztschr. f. physik. Chem. **9**, 351, 1892.
182a) Briner, Journ. de Chim. Phys. **4**, 547, 1906.
183) Thomsen, Pogg. Ann. **142**, 337, 1871.
184) Winkelmann, Wied. Ann. **149**, 1, 1873.
185) Teudt, Diss. Erlangen 1900.
186) Marignac, Ann. chim. phys. (5) **8**, 410, 1876.

186a) Demolis, Journ. de Chim. Phys. **4**, 525, 1906.
187) Heimbrodt, Diss. Leipzig 1903.
188) Graham, Ztschr. f. physik. Chem. **50**, 257, 1904.
189) Kohlrausch und Maltby, Berl. Akad. Sitzungsber. **1899**, 665.
190) Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. **154**, 1, 1875.
191) Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst, Wied. Ann. **64**, 417, 1898.
192) Ostwald, Allgem. Chemie, Leipzig 1893.
193) Krannhals, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 250, 1890.
194) Schaller, Land.-Börnst.-Meyerh., Tabellen, III. Aufl.. 1905, S. 755.
195) Déguisne, Diss. Straßburg 1895.
196) Noyes und Coolidge, Ztschr. f. physik. Chem. **46**, 323, 1903.
197) Hittorf, Ostwalds Klassiker 21 u. 23; s. auch Jahn, Ztschr. f. phys. Chem. **37**, 673, 1901.
197a) Jahn, Ztschr. f. physik. Chem. **58**, 641, 1907.
198) Schapire, Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 513, 1904.
199) Siehe zusammenfassend u. a. Oettel, Elektrochem. Industr.; Stuttgart 1896, S. 112; Foerster, Elektrochemie wäßr. Lösungen, Leipzig 1905, S. 385 ff.; s. a. unter Hypochlorit und Chlorat.
200) Häußermann, Ztschr. f. angew. Chem. **1894**, 9; Kellner, ibid. **1899**, 1080.
201) Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 793, 1900.
202) Hargreaves und Bird, Jahrb. f. Elektrochem. **2**, 224, 1895.
203) Zur Theorie des Prozesses s. auch Foerster u. Jorre, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 206, 1903.
204) Siehe Haber, Grundriß d. techn. Elektrochem. 1898, S. 469.
205) Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 364, 1903; Foerster, Elektr. wäßr. Lös. [S. 427.
206) Adolph, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 581, 1900.
207) Siehe z. B. Karsten, Philosophie der Chemie, 1843.
208) Winkelmann, Ann. d. Phys. **149**, 492, 1873.
209) Mulder, Scheikund. Verhandel. **1864**, 207.
210) van't Hoff u. Reicher, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 482, 1889.
211) Mackenzie, Wied. Ann. d. Phys. **1**, 438, 1877; Sestschenow, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 117, 1889; Bohr, Wied. Ann. d. Phys. **68**, 500, 1899.
212) Gordon, Ztschr. f. phys. Chem. **18**, 1, 1895; Roth, ibid. **24**, 114, 1897; Knopp, ibid. **48**, 97, 1904.
213) Steiner, Diss. Straßburg 1893; Wied. Ann. d. Phys. **52**, 275, 1894; Braun, Ztschr. f. physik. Chem. **33**, 721, 1900 (auch N_2); Knopp, a. a. O. 212).
214) Mc Lauchlan, Ztschr. f. phys. Chem. **44**, 600, 1903.
215) Geffcken, ibid. **49**, 257, 1904.
216) Rothmund, ibid. **33**, 401, 1900; Biltz, ibid. **43**, 41, 1903.
217) Euler, ibid. **31**, 360, 1899.
218) Euler, ibid. **49**, 303, 1904; s. ferner Levin, ibid. **55**, 513, 1906; Dawson Journ. chem. soc. **79**, 493, 1901; ibid. **56**, 605, 1906 (K-Salz).
219) Abegg und Riesenfeld, Ztschr. f. physik. Chem. **40**, 84, 1902; Raoult, Ann. chim. phys. (5) **1**, 262, 1874; Gaus, Ztschr. f. anorg. Chem. **25**, 236, 1900.
220) Riesenfeld, Ztschr. f. phys. Chem. **45**, 460, 1902.
221) Konowalow, Chem. Zentralbl. **1900**, I, 646, 938.
222) Joannis, Compt. rend. **112**, 393, 1891.
223) Fox, Ztschr. f. physik. Chem. **41**, 458, 1902.
224) Kumpf, Diss. Graz; Wied. Beibl. **6**, 276, 1882; Goodwin, Ber. d. deutsch. [chem. Ges. **15**, 3039, 1883.
225) Kohn und O'Brien, Journ. Soc. chem. ind. **17**, 1100, 1898.
226) Schiff, Lieb. Ann. d. Chem. **118**, 365, 1865.
227) Gérardin, Ann. chim. phys. (4) **5**, 146, 1865.
228) Lobry de Bruyn, Rec. Pays-Bas **11**, 147, 1892.
229) Linebarger, Amer. Chem. Journ. **16**, 214, 1894.
230) Gorgeu, Compt. rend. **102**, 1108, 1164, 1886.
231) Potilitzin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1025, 1876; **12**, 2370, 1879.
232) Meyerhoffer, Physik.-chem. Tabellen, III. Aufl., S. 555.
233) Richards u. Churchill, Ztschr. f. phys. Chem. **28**, 314, 1899; Richards u. Wells, ibid. **56**, 348, 1906.

233a) Dawson u. Jackson, Journ. Chem. Soc. **93**, 344, 1908.
234) Guthrie, Phil. Mag. (4) **49**, 210, 1875.
235) de Coppet, Ann. chim. phys. (5) **30**, 420, 1883.
236) Étard, ibid. (7) **2**, 539, 1894.
237) Kremers, Pogg. Ann. **96**, 39, 1855.
238) Borgesius, Wied. Ann. **54**, 233, 1895.
239) Tammann, Ibid. **24**, 530, 1885.
240) Schlamp, Ztschr. f. physik. Chem. **14**, 274, 1894.
241) Landsberger, Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 452, 1898.
242) Johnston, Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1103.
243) Jahn, Ztschr. f. physik. Chem. **50**, 129, 1905.
243a) Jones u. Pearce, Amer. Chem. Journ. **38**, 683, 1907.
244) Ostwald, Allgem. Chemie, Leipzig 1893.
245) Lobry de Bruyn, Rec. Pays-Bas **11**, 156, 1892.
246) Dutoit u. Levier, Journ. de chim. phys. **3**, 435, 1905.
247) Jones u. Carroll, Amer. Chem. Journ. **32**, 521, 1904.
248) Schröder, Lieb. Ann. Chem. **192**, 295, 1878.
249) Surawicz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1306, 1894.
249a) Baxter und Brink, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 46, 1908.
250) Schüller, Pogg. Ann. Phys. **136**, 70, 235, 1869.
251) Regnault, Ann. chim. phys. (3) **1**, 129, 1841.
252) de Coppet, Ibid. (5) **30**, 425, 1883.
253) Panfiloff, Journ. d. russ. chem. Ges. **25**, 262, 1893.
254) Meyerhoffer, Physik.-chem. Tabellen, III. Aufl., S. 558.
255) Kremers, Pogg. Ann. **97**, 14, 1856.
256) Gerlach, Ztschr. f. analyt. Chem. **8**, 285, 1869.
257) Kremers, Pogg. Ann. **103**, 57, 1858; s. auch Wagner, Diss. Berlin 1889.
258) Bender, Wied. Ann. **39**, 90, 1890.
259) Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen d. Elektrolyte, Leipzig 1898.
260) Lobry de Bruyn, Rec. Pays-Bas **11**, 156, 1892.
261) Jakowkin, Ztschr. f. physik. Chem. **20**, 19, 1896.
262) Dawson u. Goodson, Journ. chem. soc. **85**, 796, 1904.
263) Abegg u. Hamburger, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**, 415, 1906.
264) Walden, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2865, 1899.
265) Walker, Ztschr. f. phys. Chem. **32**, 137, 1900.
266) Täuber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3150, 1899.
267) Behringer, D. R.-P. 90999.
268) Rößler, D. R.-P. 124977 u. 126241.
269) Joannis, Ann. chim. phys. (5) **26**, 484, 1882.
270) Berthelot, Compt. rend. **91**, 79, 1880.
271) Vgl. Küster, Ztschr. f. anorg. Chem. **41**, 474, 1901.
271a) Bodländer, Ztschr. f. Elektroch. **12**, 186, 1905.
271b) Le Blanc u. Novotny, Ztschr. f. anorg. Chem. **51**, 181, 1906; **53**, 347, 1907.
271c) Wegscheider u. Walter, Lieb. Ann. **351**, 87, 1907; Monatsh. **28**, 543, 555, 633, 1907.
272) Filhol, Ann. chim. phys. (3) **21**, 415, 1847.
273) Gerlach, Jahresber. f. **1886**, 69.
274) Pickering, Journ. chem. soc. **63**, 890, 1893.
274a) Rengade, Compt. rend. **146**, 129, 1908; Bull. soc. chim. (4) **3**, 190, 194, 1908.
275) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **4**, 521, 1875.
276) Blümcke, Wied. Ann. **25**, 417, 1885. [Monatsh. f. Chem. **27**, 13, 1906.
277) Forch, Wied. Ann. **55**, 100, 1895; s. auch Wegscheider u. Walter,
278) Loomis, Wied. Ann. **60**, 532, 1897.
279) Foster, Phys. Rev. **8**, 257, 1899. S. auch Demolis 186a).
280) Kunz, Ztschr. f. physik. Chem. **42**, 591, 1903.
281) Bein, Ibid. **27**, 1; **28**, 439, 1898; vgl. Kuschel, Wied. Ann. **13**, 289, 1881.
282) Willigen, Arch. du mus. Tayler **3**, 15, 1874.
283) Le Blanc, Ztschr. f. phys. Chem. **4**, 305, 1880. S. auch Briner 182a).
284) Kanitz, Ibid. **22**, 336, 1897.

285) Thovert, Compt. rend. **133**, 1197, 1901; **134**, 594, 1902; s. auch Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **10**, 51, 1892.
286) Sacher, Ztschr. f. anorg. Chem. **28**, 385, 1901.
287) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. 147933. S. auch Rengade, Compt. rend. **143**, 1152, 1906; **144**, 753, 1907; Ann. chim. phys. (8) **11**, 424, 1907.
288) Beketoff, Journ. d. russ. phys. Ges. **1**, 57, 1887.
292) Castner, Journ. Soc. Chem. Ind. **11**, 1005, 1892. Zuerst beobachtet von Gay-Lussac u. Thénard, Recherches physico-chimiques, Paris 1811.
293) Poleck, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1051, 1894.
294) Jaubert, Compt. rend. **132**, 35, 1901.
295) Schöne, Lieb. Ann. **193**, 241, 1878; Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **21**, 146, 1880.
296) Schöne, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 265, 1859.
297) Calvert, Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 513, 1901.
298) Harcourt, Journ. chem. Soc. **14**, 267, 1861.
299) de Forcrand, Compt. rend. **127**, 514, 1898.
300) Hugot, Ibid. **129**, 388, 1899.
301) Helbig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 95, 1883.
302) Böttger, Lieb. Ann. **223**, 335, 1884.
303) Sabatier, Ann. chim. phys. (5) **22**, 66, 1881.
303a) Parravano u. Fornaini, Att. Linc. (5) **16**, II, 464; Gazz. chim. **37**, II, 521, 1907.
304) Sabatier, Ann. chim. phys. (5) **22**, 15, 1881.
305) Küster u. Heberlein, Ztschr. f. anorg. Chem. **43**, 53, 1905.
306) Kölichen, Ztschr. f. phys. Chem. **33**, 173, 1900.
307) Knox, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 477, 1906.
308) Bock, Wied. Ann. **30**, 631, 1887.
309) Bloxam, Journ. chem. Soc. **77**, 753, 1900.
310) Thomsen, Thermochem. Unters. III, 232, 1884.
311) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **4**, 1875; Thermochim. **1**, 187, 1897.
312) Böttger, Lieb. Ann. **223**, 338, 1884.
313) Sabatier, Compt. rend. **90**, 1557, 1880.
314) Locke u. Anstell, Amer. Chem. Journ. **20**, 592, 1898.
315) Küster u. Heberlein, a. a. O.; Küster, Ztschr. f. anorg. Chem. **44**, 431; **46**, 113, 1905.
316) Hugot, Compt. rend. **129**, 299, 1899.
316a) Mathewson, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 867, 1907.
317) Fabre, Ann. chim. phys. (6) **10**, 505, 1887.
318) Clever u. Muthmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **10**, 117, 1895.
319) Messinger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 805, 1897.
320) Zehnder, Wied. Ann. **52**, 56, 1894.
321) Dennis u. Benedict, Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 19, 1898.
322) Wislicenus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2084, 1892; s. ferner Curtius, ibid. **23**, 3023, 1890; **24**, 3341, 1891; Curtius u. Rissom, Journ. f. prakt. Chem. (2) **58**, 278, 1898.
323) Rosenbusch, Journ. f. prakt. Chem. (2) **58**, 261, 1898; Ztschr. f. Kristallogr. **33**, 99, 1900.
324) Gay-Lussac u. Thénard, Recherches Physico-chimiques, Paris 1811, **1**, 354; Titherley, Journ. chem. soc. **65**, 504, 1894; Thermische Daten s. de Forcrand, Compt. rend. **121**, 66, 1895.
325) Gold- u. Silberscheideanst. vormals Rößler, D. R.-P. 117623, 1901.
326) Dieselbe, D. R.-P. 149678.
327) Joannis, Compt. rend. **109**, 900, 1887 u. flgde. Zusammengestellt: Ann. chim. phys. (8) **7**, 5, 1906.
328) Joannis, Compt. rend. **115**, 820, 1892.
329) Ruff u. Geisel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 828, 1906.
330) Siehe auch Joannis, Compt. rend. **112**, 392, 1891.
331) Hugot, Compt. rend. **121**, 206, 1895; **126**, 1719, 1898.
332) Joannis, Ibid. **119**, 557, 1894.
333) Hugot, Ibid. **127**, 553, 1898.
334) Matignon, Ibid. **124**, 775, 1026, 1897.
335) Moissan, Ibid. **127**, 913, 1898; **137**, 463, 1903.

336) de Forcrand, Ibid. **120**, 1215, 1895; **124**, 1153, 1897.
337) Matignon, Ibid. **125**, 1033, 1897.
338) Siehe z. B. Hinrichsen, Ztschr. f. phys. Chem. **39**, 304, 1901.
339) Billitzer, Ibid. **40**, 535, 1902.
340) Moissan, Compt. rend. **114**, 319, 1892.
341) Muspratt u. Smith, Journ. soc. chem. ind. **17**, 1096, 1898; **18**, 210, 1899.
342) Muspratt, Ibid. **22**, 591, 1903.
343) Foerster, Elektrochemie wäßr. Lösungen 1905, S. 341 ff.; Engelhardt, Hypochlorite u. elektr. Bleiche. Halle (Knapp) 1903.
344) Coppadoro, Gazz. chim. ital. **35**, II, 604, 1906.
345) E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **5**, 469, 1899; **7**, 398, 1900; **8**, 909, 1902. D. R.-P. 104442, 1896.
345a) Walker u. Lewis, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **9**, 28, 1906.
346) Kellner, s. Foerster, a. a. O. 343).
347) Haas-Oettel, D. R.-P. 130345, 1901; Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 315, 1900.
348) Raoult, Compt. rend. **98**, 509, 1884.
349) Thomsen, Thermochem. Untersuch. **1**, 232.
350) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **5**, 338, 1875.
351) Muspratt, Dingl. Polytechn. Journ. **254**, 17, 1884.
353) Retgers, Zeitschr. f. Kristallogr. **23**, 266, 1894.
354) Brauns, Jahrbuch f. Mineral. **1**, 40, 1898. S. auch Copaux, Compt. rend **144**, 508, 1907.
355) Retgers, Zeitschr. f. Kristallogr. **24**, 128, 1895.
356) Bödeker, Bezieh. zwischen Dichte u. Zusammensetzung b. festen u. liquiden Stoffen, Leipzig 1860.
357) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 436, 1890.
358) Le Blanc u. Rohland, Ibid. **19**, 261, 1896.
359) Dussaut, Compt. rend. **113**, 291, 1891; siehe auch Kohlrausch, Wied. Ann. **4**, 1, 1878.
360) Borel, Ibid. **120**, 1406, 1895.
361) Guye, Compt. rend. **108**, 348, 1889.
362) Schucke, Wied. Ann. **3**, 516, 1878.
362a) Foote u. Levy, Amer. Chem. Journ. **37**, 494, 1907.
363) Thomsen, Thermochem. Untersuch. **1**, 241.
364) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **10**, 383, 1877.
365) Berthelot, Ibid. (5) **4**, 103, 1875.
366) Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 648, 1901.
367) Kremers, Pogg. Ann. **97**, 5, 1856.
368) van't Hoff, Vorlesungen über physik. Chem. Bd. **1**, 32, 1898.
369) Roozeboom, Heterogene Gleichgew., Heft 2, S. 351, Braunschweig 1904.
370) Smits, Akad. Wet. Amsterdam, Dezember 1905.
371) Kremers, Pogg. Ann. **96**, 39, 1855.
372) Ostwald, Allgem. Chemie, Leipzig 1893.
373) Wittstein, Landolt-Börnst.-Meyerh. Tabellen, III. Aufl., S. 588.
374) Miers u. Isaac, Journ. chem. soc. **89**, 413, 1906.
375) Winteler, Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 218, 1898; Foerster, Ibid. **4**, 386, 1898.
376) Carnelley u. O'Shea, Journ. chem. soc. **45**, 409, 1884.
377) Scobai, Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 319, 1903.
378) Potilitzin, Journ. russ. phys. Ges. **1**, 258, 1889.
379) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **27**, 218, 1882.
380) Berthelot, Ibid. (5) **4**, 103, 1875.
381) Ostwald, Allgem. Chemie, Leipzig 1893.
382) Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 49, 1888.
383) Loewenherz, Ibid. **18**, 70, 1895; vgl. Crafts, Journ. chem. soc. **74**, 593, 1895.
384) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **10**, 19, 1877.
385) Kremers, Pogg. Ann. **99**, 443, 1856.
386) Carnelley u. Carleton-Williams, Journ. chem. soc. **37**, 125, 1880.
387) Traube, Landolt-Börnst.-Meyerh. Tabellen, 3. Aufl., S. 706.
388) Kremers, Pogg. Ann. **97**, 5, 1855.
389) Löwig, Mag. Pharm. **33**, 6; Gmelin-Kraut-Friedheim, II, S. 373, 1906.
390) Kremers, Pogg. Ann. **96**, 39, 1855.

391) Marignac, J.-B. **1857**, 126.
392) Fritzsche, ebenda.
393) Péchard, Compt. rend. **128**, 1453. 1899; **130**, 1705, 1900.
393a) Topf, Ztschr. f. analyt. Chem. **26**, 137, 1887; Auerbach, Arb. a. d. Kais. Gesundh.-Amt **22**, 591, 1905.
394) Longi u. Bonavia, Gazz. chim. ital. **28**, 325, 1898.
395) Kremers, J.-B. f. **1857**, 67.
396) Kremers, Pogg. Ann. **97**, 8, 1856.
397) Ditte, Gmelin-Kraut-Friedheim II, **1**, S. 377, 7. Aufl., 1906.
398) Kohlrausch, Berl. Akad. Sitzungsber. **1900**, 1002.
399) Meerburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 324, 1905.
400) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) **32**, 300, 1885.
401) Liebknecht, Inaug.-Dissert., Berlin 1899.
402) Rammelsberg, Pogg. Ann. **134**, 368, 531, 1868. Magnus u. Ammermüller, Ibid. **28**, 514, 1833. Langlois, Ann. chim. phys. (3) **34**, 257, 1852. Blomstrand, Journ. f. prakt. Chem. **50**, 305, 1850.
402a) Barker, Journ. chem. Soc. **93**, 15, 1908.
403) Hoehnel, Archiv d. Pharm. **232**, 222, 1894.
404) Groth, Pogg. Ann. **137**, 433, 1869.
405) E. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 509, 1901; **10**, 49, 1904.
406) Schützenberger, Compt. rend. **69**, 196, 1869; **75**, 879, 1872.
407) Bernthsen u. Bazlen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 126, 1900; Bazlen, Ibid. **38**, 1057, 1905.
408) Frank, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 450, 1904; siehe auch Elbs u. Becker, Ibid. S. 361, ferner Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 43, 1903.
409) Höchster Farbwerke, D. R.-P. 139567, 1902.
410) Moissan, Compt. rend. **135**, 652, 1902.
411) Payelle u. Sivler, D. R.-P. 80390.
412) Dresel u. Lennhof, D. R.-P. 80185.
413) de Forcrand, Ann. chim. phys. (6) **3**, 243, 1884.
414) Kremers, Pogg. Ann. **99**, 50, 1856.
415) Fourcroy, Comey, Diction. of Solubilities, London 1896, S. 464.
416) Mitscherlich, Pogg. Ann. **12**, 140, 1827.
417) Meyerhoffer, Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, 3. Aufl., S. 560.
418) Muspratt, Phil. Mag. (3) **30**, 414, 1847.
419) Traube, Zeitschr. f. Kristallogr. **22**, 143, 1893.
420) Schultz-Sellack, Journ. f. prakt. Chem. (2) **2**, 459, 1870.
421) Barth, Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 185, 1892.
422) Lumière u. Seyewetz, Revue gén. chim. pur. et appl. **7**, 111, 1896.
423) Bigelow, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 493, 1898.
424) Titoff, Ibid. **45**, 641, 1903.
425) Liesegang, Photogr. Arch. **34**, 353, 1893.
426) Evans u. Desch, Chem. News **71**, 248, 1895.
427) Clarke, Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb., 7. Aufl., II, 1, S. 321, 1906.
428) Röhrig, Journ. f. prakt. Chem. (2) **37**, 251, 1888.
429) Schwicker, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1730, 1889.
430) Barth, Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 176, 1892.
431) Fraps, Amer. Chem. Journ. **23**, 202, 1900.
432) Hartog, Compt. rend. **109**, 181, 1889. [Pat. 4512, 1882.
433) Schultz, Pogg. Ann. **133**, 137, 1868; siehe auch Carey u. Hurter, Engl.
434) Röhrig, Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb., 7. Aufl., II, 1, S. 355.
435) Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 529, 1887.
436) Townsend, Engl. Pat. 1703. 1879.
437) Hargreaves, Chem. Zentralbl. **1873**, 736.
438) Griesheim, D. R.-P. 88227.
439) Wyrouboff, Bull. soc. minér. **13**, 227, 1890; Bull. soc. chim. (3) **25**, 110, 1901.
440) Heycock u. Neville, Journ. chem. soc. **67**, 160, 1895.
441) Bocke, Zeitschr. f. anorg. Chem. **50**, 355, 1906.
442) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chemie **6**, 193, 1890.

443) Clarke, Constants of nature, Part I, Washington, 2. Aufl., 1888.
444) Schüller, Pogg. Ann. **136**, 70, 235, 1869.
445) Regnault, Ibid. **53**, 60, 243, 1841.
446) Thomsen, Thermochem. Untersuch. **3**, 232, 1886.
447) Berthelot, Thermochimie **1**, 207, 1897.
448) Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. (2) **17**, 175, 1878; siehe auch Pickering, Journ. chem. soc. **45**, 686, 1884.
449) Berthelot u. Ilosvay, Ann. chim. phys. (5) **29**, 336, 1883.
451) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **4**, 106, 1875.
452) Loewenherz, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 70, 1895.
453) Quincke, Pogg. Ann. **138**, 141, 1869.
454) Loewel, Ann. chim. phys. (3) **49**, 50, 1857.
455) Richards u. Wells, Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 471, 1903.
455a) Dickinson u. Mueller, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1318, 1907.
456) van't Hoff u. Saunders, Sitzungsber. Berl. Akad. **1898**, 387; s. auch Kurnakow u. Shemtschushny, Chem. Zentralbl. **1902**, I, 1127.
457) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **11**, 312, 1819.
458) Meyerhoffer, Tabellen, III. Aufl., S. 560.
459) Berkeley, Transact. Roy. Soc. **203** A, 209, 1904.
460) Tilden u. Shenstone, Ibid. **175**, 28, 1884.
461) Étard, Compt. rend. **113**, 854, 1891.
462) de Coppet, Zeitschr. phys. Chem. **22**, 239, 1897.
463) Cohen, Ibid. **14**, 53, 1894.
463a) Cohen u. Bredig, Ibid. **14**, 535, 1904.
464) Lescoeur, Ann. chim. phys. (6) **21**, 529, 1890.
465) Tammann, Wied. Ann. **24**, 530, 1885.
466) Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chem. **26**, 413, 1887.
467) Raoult, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 489, 1888.
468) Loomis, Wied. Ann. **57**, 503, 1896.
469) Pasca, Transact. Canad. **6**, 27, 1900.
470) Barnes, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 75, 1900; s. ferner Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) **16**, 385, 1877; **18**, 328, 1878; Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161, 1885; Ruppin, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 467, 1894.
471) Archibald, Transact. Nov. Scot. Inst. **9**, 335, 1877.
472) Nicol, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1931, 1882; ferner Marignac, Lieb. Ann. Suppl. **8**, 335, 1872; Zepernick u. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 659, 1895; Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, 3. Aufl., S. 347.
473) Pagliari, Atti di Torino **16**, 595, 1880/81; **17**, 97, 1881/82.
474) Teudt, Dissert., Erlangen 1900.
475) Thomsen, Pogg. Ann. **142**, 337, 1871.
476) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 285, 1887.
477) Wagner, Ibid. **5**, 31, 1890.
478) Schuhmeister, Wien. Ber. **79**, (2), 603, 1879.
479) Kohlrausch u. Grüneisen, Sitzungsber. Berl. Akad. d. W. **1904**, 1215.
480) Le Blanc u. Rohland, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 261, 1896; dort auch frühere Literatur.
481) Perkin, Journ. chem. soc. **63**, 57, 1893.
482) Kohlrausch, Sitzungsber. Berl. Akad. **1901**, 1026; **1902**, 572.
483) Ostwald, „Über Katalyse." Abhandl. u. Vortr., Leipzig 1904, S. 307; s. auch Grundlinien d. anorg. Chem. 1900, S. 495.
484) Tanatar, Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**, 255, 1901.
485) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 205, 1890.
486) van't Hoff u. Barschall, Sitzungsber. Berl. Akad. **1903**, 359.
487) Kubierschky s. 486).
488) Gossner, Zeitschr. f. Kristallogr. **39**, 155, 1904; s. auch Bandrowsky, Ztschr. f. phys. Chem. **17**, 240, 1895.
489) van't Hoff u. Barschall, Ztschr. f. phys. Chem. **56**, 212, 1906.
490) Marignac, Compt. rend. **45**, 650, 1857.
492) Spring, Bull. Acad. Belg. **1904**, 290.

493) Moore, The Phys. Rev. **3**, 321, 1896.
494) Thomsen, Thermochem. Untersuch. **3**, 233.
495) d'Ans, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1534, 1906.
496) Loewenherz, D. R.-P. 77340 u. 81404.
496a) Verein chem. Fabriken, Mannheim, D. R.-P. 194881.
497) Gerlach, Chem. Industr. **9**, 241, 1886.
498) Kopp, Lieb. Ann. **93**, 129, 1855.
499) Dewar, Chem. News **85**, 277, 1902.
500) Trentinaglia, Wien. Akad. Ber. (2) **72**, 669, 1876.
501) Parmentier u. Amat, Compt. rend. **98**, 735, 1884.
502) Pape, Pogg. Ann. **125**, 513, 1865.
503) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **17**, 468, 1879.
504) Dufet, Bull. soc. min. **11**, 123, 191, 1888.
505) Küster u. Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 401, 1899.
506) Blümcke, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 586, 1896.
507) Guthrie, Phil. Mag. (5) **6**, 41, 1878.
508) Taylor, Proc. Roy. Soc. Edinb. **22**, 249, 1897/98.
509) Young, Mitchell und Burke, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1389 u. 1413, 1904; **28**, 315, 1906.
510) Richards u. Churchill, Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 314, 1899.
511) Damien, Ann. École Norm. (2) **10**, 233, 1881.
512) Siehe ferner Lescoeur, Ann. chim. phys. (7) **9**, 537, 1896.
513) Richards und Faber, Amer. Chem. Journ. **21**, 172, 1899; s. auch Faktor, Pharm. Post **34**, 769, 1902.
514) Parmentier, Compt. rend. **122**, 135, 1896; ferner Bruner, Ibid. **121**, 59, 1895.
515) Bary, Compt. rend. **114**, 827, 1892; s. auch Miers u. Isaac 374).
516) Landolt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2958, 1883.
517) v. Oettingen, Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 1, 1900.
518) Colefax, Journ. chem. soc. **61**, 176, 199, 1892.
519) Thatcher, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 641, 1904; daselbst auch frühere Literatur.
520) Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1831, 1903.
521) Nabl, Ibid. **33**, 3554, 1900.
522) Holst, Arch. Pharm. **229**, 174, 1891.
523) Kraut, Lieb. Ann. **118**, 95, 1861.
524) Topsoe, Arch. d. scienc. phys. et nat. (2) **45**, 223, 1872.
525) v. Lang, Wien. Ber. **37**, (2), 379, 1859.
526) Thomsen, Thermochem. Untersuchg.
527) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 106, 1887.
528) Spring, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1159, 1874.
529) Villiers, Compt. rend. **106**, 1356, 1888.
530) Berthelot, Ann. chim. phys. (6) **17**, 455, 1889.
531) Kessler, J.-B. f. **1847/48**, 375.
532) Richardson u. Aykroyd, Journ. soc. chem. Ind. (1) **15**, 171, 1896.
533) Berglund, Bull. soc. chim. (2) **29**, 424, 1878.
534) Divers u. Haga, Journ. chem. soc. **61**, 954, 1892.
535) Divers u. Haga, Ibid. **79**, 1093, 1901.
536) Divers u. Haga, Ibid. **65**, 546, 1894.
537) Divers u. Haga, Ibid. **85**, 78, 1904.
538) Divers u. Haga, Ibid. **67**, 1095, 1895.
539) Cameron u. Mc'Callan, Chem. News **59**, 258, 1889.
540) Nilson, Bull. soc. chim. (2) **21**, 253, 1874.
541) E. Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 4262, 1903.
542) Foerster u. Friessner, Ibid. **35**, 2515, 1902.
543) Meyerhoffer, Tabellen III. Aufl., S. 561.
544) Funk, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3696, 1900.
545) Thomsen, Thermochem. Untersuch. I, 295.
546) Jackson, Proc. chem. soc. **9**, 210, 1893.
547) Divers, Journ. chem. soc. **75**, 85, 87, 95, 1899; s. a. Hantzsch u. Kaufmann, Lieb. Ann. **292**, 317, 1896.

548) Divers u. Haga, Journ. chem. soc. **75**, 77, 1899.
549) Foerster, Elektrochem. wäßr. Lös., 1905, S. 325.
550) Warren, Chem. News **63**, 290, 1891.
551) Boguski, Anz. Krak. Akad. **1898**, 123.
552) Roczkowsky u. Niementowsky, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 147, 1897; umgerechn. v. Holborn, L.-B.-M. Tabellen 3. Aufl., S. 749.
553) Schümann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 532, 1900.
554) Ley, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 193, 1899.
555) Friedenthal, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 114, 1904.
556) Salm, Ibid. S. 342.
557) Ostwald, Grundl. d. anorg. Chem. 1900.
558) Machattie, Chem. News **31**, 263, 1875.
559) Person, Ann. chim. phys. (3) **27**, 250, 1849.
560) Braun, Pogg. Ann. **154**, 190, 1875.
561) Carveth, Journ. phys. Chem. **2**, 209, 1898.
561a) Lorenz, Frei u. Jabs, Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 468, 1908.
562) Schaffgotsch, Pogg. Ann. **102**, 293, 1857.
563) Hissink, Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 537, 1900.
564) Person, Ann. chim. phys. (3) **21**, 295, 1847.
565) Berthelot, Ibid. (4) **30**, 440, 1873.
566) Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. (2) **17**, 175, 1878.
567) Schrauf, Wien. Ber. **41**, 769, 1860.
568) Cornu, Ann. chim. phys. (4) **11**, 385, 1867.
569) Kohlrausch, Wied. Ann. **4**, 28, 1878.
570) Foussereau, Ann. chim. phys. (6) **5**, 317, 1885.
571) Braun, Pogg. Ann. **154**, 161, 1875.
572) Bouty u. Poincaré, Ann. chim. phys. (6) **17**, 52, 1889. S. auch Lorenz u. Kalmus, Ztschr. f. physik. Chem. **59**, 17, 244, 1907.
573) Ditte, Compt. rend. **80**, 1164, 1875.
574) Meyerhoffer, Tabellen, 3. Aufl., S. 559.
575) Berkeley, Transact. Roy. Soc. **203** A, 209, 1904.
576) Étard, Ann. chim. phys. (7) **2**, 527, 1874.
577) Barnes u. Scott, Journ. phys. Chem. **2**, 536, 1898.
578) Page u. Knightley, Journ. chem. soc. **10**, 566, 1872.
580) Mützel, Wied. Ann. **43**, 15, 1891.
581) Scheffer, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 390, 1880.
582) Marignac, Ann. chim. phys. (5) **8**, 410, 1876.
583) Person, Ibid. (3) **33**, 437, 1851.
584) Nicol, Phil. Mag. (5) **22**, 507, 1886.
584a) Lincoln u. Klein, Journ. of phys. Chem. **11**, 318, 1907.
585) Le Blanc u. Noyes, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 387, 1890.
586) Loomis, Wied. Ann. **57**, 505, 1896.
587) Jones, Barnes u. Hyde, Amer. chem. Journ. **27**, 28, 1902; s. a. Jones u. Getman, Ibid. S. 439.
588) Kohlrausch, Sitzungsber. Berl. Akad. **1901**, 1026; **1902**, 572.
589) Déguisne, Dissert. Straßburg 1895.
590) Bein, Wied. Ann. **46**, 29, 1862; Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 1, 1898; **28**, 439, 1898.
591) Hittorf, Pogg. Ann. **89**, 177, 1853; **98**, 1, 1856; **103**, 1, 1858; **106**, 338, 513, 1859; Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 612, 1901; **43**, 49, 1903.
592) Borgesius, Wied. Ann. **54**, 233, 1895.
593) Kortright, Journ. phys. Chem. **3**, 328, 1899.
594) Schiff, Lieb. Ann. **118**, 365, 1861.
595) Bodländer, Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 316, 1891.
596) Lobry de Bruyn, Ibid. **10**, 787, 1892.
597) Taylor, Journ. phys. Chem. **1**, 722, 1897.
598) Bathrick, Ibid. **1**, 162, 1896.
599) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. **1872**, 412.
600) Thomsen, Thermochem. Untersuch. I, 421.
601) Thomsen, Ibid., S. 98.

602) Amat, Compt. rend. **110**, 191, 1890. [1058, 1885.
603) Salzer, Lieb. Ann. **187**, 331, 1877; **194**, 28, 1878; Joly, Compt. rend. **101**,
604) Dufet, Bull. soc. minér. **10**, 77, 1887. [1906.
605) Rosenheim, Stadler u. Jacobsohn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2837,
606) Hall, Journ. chem. soc. **51**, 94, 1887.
607) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. **1864**, 680.
608) Schiff, Lieb. Ann. **113**, 350, 1860.
609) Salm, Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 471, 1906.
609a) Shields, Ibid. **12**, 167, 1893.
610) Baker, Journ. chem. soc. **47**, 353, 1885.
611) Berthelot u. Louguinine, Ann. chim. phys. (5) **9**, 28, 1876.
612) Joly, Compt. rend. **104**, 1704, 1887.
613) Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 529, 1887.
614) Person, Pogg. Ann. **70**, 300, 1847.
615) Pfaundler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 75, 1871.
616) Person, Ann. chim. phys. (3) **27**, 252, 259, 1849.
617) Mulder, Bijdragen usw. Rotterdam 1864, S. 100.
618) Baur, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 180, 1895.
619) Tilden, Journ. chem. soc. **45**, 268, 1884.
620) Guthrie, Phil. Mag. (5) **2**, 212, 1876.
621) Frowein, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 362, 1887; s. a. Müller-Erzbach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 137, 1887; Lescoeur, Ann. chim. phys. (6) **21**, 551, 1890.
622) Schiff, Lieb. Ann. **110**, 70, 1859.
623) Boidin, Chem. Centralbl. 1904, II, 1192.
624) Schiff, Lieb. Ann. **108**, 21, 1858.
625) Berthelot, Thermochimie I, 310, 1897.
626) Joly und Dufet, Compt. rend. **102**, 1391, 1886.
627) Petersen, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 184, 1893.
628) Szily, s. Friedenthal, a. a. O. 555).
629) Graham, Pogg. Ann. **32**, 56, 1834.
630) Le Chatelier, Bull. soc. chim. (2) **47**, 300, 1887.
631) Poggiale, Journ. pharm. chim. (3) **44**, 273, 1863.
632) Fouqué, Annal. Observat. Paris **9**, 172, 1868.
633) Rammelsberg, Ges. Abhandl, 1888, S. 127.
634) Bayer, Journ. f. prakt. Chem. **106**, 501, 1869. [**6**, 124, 1890.
635) Tammann, Journ. f. prakt. Chem. (2) **45**, 421, 1892; Zeitschr. f. phys. Chem.
636) v. Knorre, Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 378, 1900.
637) Warschauer, Ibid. **36**, 188, 1903; daselbst auch Zusammenstellung der früheren Literatur.
638) Maddrell, Phil. Mag. (3) **30**, 322, 1847.
639) Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 361, 1849; Fleitmann u. Henneberg, Lieb. Ann. **65**, 307, 1848.
640) Jawein und Thillot, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 655, 1889.
641) Wiesler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**, 182, 1901.
641a) v. Zawidzki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1427, 1903.
641b) Auerbach, Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 360, 1903.
641c) Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 935, 1874.
642) Baker, Journ. chem. soc. **47**, 353, 1885.
643) Thomsen, Thermochem. Untersuch. I, 299.
644) Joly, Compt. rend. **104**, 1704, 1887.
645) Schiff, Lieb. Ann. **107**, 293; **108**, 326, 1858; **113**, 183, 1860.
646) Tilden, Journ. chem. soc. **45**, 269, 1884.
646a) Pickering, Journ. chem. soc. **91**, 307, 1907.
647) Heffter, Pogg. Ann. **86**, 417, 1852.
648) Siehe z. B. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, Braunschweig 1893/94.
649) Ostwald, Grundlin. d. anorg. Chem. 1900, S. 503.
650) Lebeau, Compt. rend. **137**, 1255, 1903.
651) St. Meyer, Wied. Ann. **69**, 236, 1899.
652) Thomsen, Thermochem. Untersuch. III, 233.

653) Berthelot, Thermochimie I, 214, 1897.
654) Ketner, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 645, 1902.
654a) Wells u. Mc Adam jr., Journ. Amer. chem. Soc. **29**, 721, 1907.
655) Epple, Dissert. Heidelberg 1899.
656) Loewel, Ann. chim. phys. (3) **33**, 382, 1851.
657) Schindler, Mag. Pharm. **33**, 14, s. 319).
658) Küster u. Grüters, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 748, 1903.
659) Gerlach, Salzlösungen, Freiberg 1859.
660) Lunge, Chem. Ind. **5**, 320, 1882; s. auch Wegscheider u. Walter, Monatsh. f. Chem. **26**, 685, 1905.
661) Lescoeur, Ann. chim. phys. (6) **28**, 423, 1892.
662) Thomsen, Thermochem. Untersuch. I, 298.
663) Berthelot, Ann. chim. phys. (4) **29**, 470, 1873.
664) Dibbits, Journ. f. prakt. Chem. (2) **10**, 439, 1874.
665) Bodländer, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 23, 1900; Bodländer u. Breull, Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 381, 405, 1901.
666) Mac Coy, Amer. Chem. Journ. **29**, 437, 1903.
667) Küster, Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 127, 1897; Treadwell u. Reuter, Ibid. **17**, 202, 1898.
668) Funk, Chem.-Ztg. **1879**, 660.
669) Reich, Monatsh. f. Chem. **12**, 464, 1891.
670) Chatard, Sill. Amer. Journ. (3) **38**, 59, 1889.
671) Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **1893**, 3.
672) Constam u. Hansen, Zeitschr. f. Elektrochem. **3**, 137, 1896.
672a) Wolffenstein u. Peltner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 280, 1908.
673) Ammon, Silikate d. Alkalien u. Erden 1862, S. 12.
674) Graham-Otto, Lehrbuch d. anorg. Chem., 5. Aufl., Bd. III, S. 434.
675) Scheerer, Lieb. Ann. **116**, 129, 1860.
676) Kohlrausch, Wied. Ann. **47**, 756, 1892; Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 773, 1893.
677) Loomis, Wied. Ann. **60**, 532, 1897.
678) Kahlenberg u. Lincoln, Journ. of phys. Chem. **2**, 81, 1898.
679) Kultascheff, Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 187, 1903; vgl. Guertler, Ibid. **40**, 268, 1904.
681) Kahlenberg u. Schreiner, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 547, 1896.
681a) Shelton, Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 494, 1903.
682) Auerbach, Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 353, 1904.
683) Atterberg, Ibid. **48**, 367, 1906.
684) V. Meyer u. Riddle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2448, 1893.
685) Payen, Jahresber. **1828**, 171.
686) van't Hoff u. Blasdale, Berl. Akad. Sitzungsber. **1905**, 1086.
687) Lescoeur, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 761, 1888; Ann. chim. phys. (7) **9**, 543, 1896.
688) Bedson u. Williams, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2553, 1881.
689) Des Cloizeaux, Manuel de Minéral., Paris, Bd. II, 1874.
690) Tschermak, Wien. Ber. **57**, II, 641, 1868.
691) Kohlrausch, Wied. Ann. **4**, 28, 1878.
692) Dufet, Bull. soc. min. **11**, 123, 191, 1888.
693) Favre u. Valson, siehe Berthelot, Thermochimie, Bd. I, 212, Paris 1897.
694) Thomsen, Thermochem. Untersuch., Bd. III, 199.
695) Horn u. van Wagener, Amer. chem. Journ. **30**, 347, 1903.
696) Mueller u. Abegg, Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 513, 1907.
697) Forster, Mitteil. Naturf. Bern, **1878**, 3.
698) Dukelski, Zeitschr. f. anorg. Chem. **50**, 38, 1906.
699) Spiegel, Chem.-Ztg. **1904**, 750.
700) Le Chatelier, Bull. soc. chim. (3) **21**, 35, 1899.
701) Bollay, Jahresber. f. **1847/48**, 335.
702) Tanatar, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 132, 1898; **29**, 162, 1899; Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**, 345, 1901.
703) Constam u. Bennett, Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 263, 1900; **26**, 451, 1901.
704) Bruhat u. Dubois, Compt. rend. **140**, 506, 1905.

705) Melikoff u. Pissarjewski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 678, 1898.
706) Lion, Rev. gén. de la Chim. pur. et appl. (7) **8**, 163, 1905.
707) Jaubert, Compt. rend. **139**, 796, 1904.
708) Groschuff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1783, 1903.
709) Souchay u. Groll, Journ. f. prakt. Chem. **76**, 470, 1859.
710) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **4**, 90, 1875.
711) Meyerhoffer, Tabellen, III. Aufl., S. 583.
712) Perkin, Journ. chem. soc. **59**, 981, 1891.
713) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 845, 1888.
714) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **6**, 327, 1875.
715) Berthelot, Ibid. **4**, 94, 1875.
716) Schiavon, Gazz. chim. ital. **32**, II, 532, 1903.
717) Müller-Erzbach, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 545, 1888.
718) Pickering, Journ. chem. soc. **52**, 290, 1887.
719) Franz, Journ. f. prakt. Chem. (2) **5**, 282, 1872.
720) Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chem. **26**, 503, 1887.
721) Lauenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 417, 1892.
722) Kawalki, Wied. Ann. **52**, 166, 300, 1894; **59**, 637, 1896.
723) Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 460, 1890.
724) Chambers u. Frazer, Amer. chem. Journ. **23**, 515, 1900.
725) Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 1, 145, 1879.
726) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 493, 1889.
727) Walter, Wied. Ann. **38**, 107, 1889.
728) Bödtker, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 510, 1897. [1829, 1903.
729) Tafel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 816, 2297, 1894; Willstätter, Ibid. **36**,
730) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **4**, 108, 1875.
731) Souchay u. Lenssen, Lieb. Ann. **99**, 33, 1856.
732) Pohl, Journ. f. prakt. Chem. **56**, 216, 1852.
733) Osann, Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb., 7. Aufl., Bd. II, S. 455, 1906.
734) Landolt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1076, 1873.
735) Pribram u. Glücksmann, Monatsh. f. Chemie **19**, 171, 1898.
735a) Makowezky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 769, 1906; Chem. Zentralbl. **1907**, I, 302.
736) Pasteur, 1860. Ostwalds Klassiker Nr. 28, Leipzig 1891.
737) van't Hoff u. Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 505, 1895.
738) van Leeuwen, Ibid. **23**, 33, 1897.
739) Wyrouboff, Ann. chim. phys. (6) **9**, 224, 1886.
740) Mitscherlich, Pogg. Ann. **57**, 484, 1842.
741) Fresenius, Lieb. Ann. **53**, 230, 1845.
742) Vgl. van't Hoff, Bild. u. Spalt. v. Doppelsalzen, Leipzig 1897, S. 91.
743) Osann, Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb., 7. Aufl., Bd. II, S. 473.
744) van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 481, 1892.

Abgeschlossen im März 1908.

W. Hinrichsen.

Kalium. K.

Atomgewicht des Kaliums.

Moderner Wert: K = 39,097 (O = 16, Ag = 107,883).
Antiker Wert: K = 39,114 (Ag = 107,93).

a) Wahl des Atomgewichts.

Die Gründe, warum Berzelius zuerst das Vierfache des H-Äquivalents des Kaliums = 39, später 1826 das Doppelte davon als Atomgewicht annahm und warum das Atomgewicht endlich dem Äquivalent gleichgesetzt wurde, haben wir in dem entsprechenden Kapitel beim Atomgewicht des Natriums eingehend besprochen.

Das Atomgewicht des Kaliums steht im Einklang mit den folgenden Gesetzen und Regeln:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Molekel des Kaliumdampfes scheint mit seinem Atom identisch zu sein, und dies wurde durch das kryoskopische Studium der Lösungen des Kaliums in anderen Metallen bestätigt (vgl. jedoch S. 338). In wäßrigen Lösungen tritt das Kalium als Kation mit dem relativen Gewicht K = 39 auf. Die Gefrierpunktserniedrigung von $BiCl_3$ und $HgCl_2$ durch darin gelöstes KCl bestätigt die einfache Molekularformel und das Atomgewicht K = 39, ebenso die Dampfdichte von KCl und KJ.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn die Atomwärme des Kaliummetalls wurde: $a \cdot c = 6{,}47$, also normal, gefunden.

3. Mit der Regel vom Isomorphismus, denn das Kalium ist mit seinen wahren Atomanalogen aus der I. Gruppe, mit Rubidium und Cäsium, geradezu vorbildlich isomorph, nicht dagegen oder nur in gewissen Fällen mit dem „typischen" Element Lithium und mit dem Natrium, das nicht als sein Atomanalogon betrachtet werden kann.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Kaliums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 39 eines in der I. Gruppe, 4. Reihe (I—4) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Die Bestimmung sowohl der „antiken" Werte, als auch des „modernen" Wertes des Atomgewichts des Kaliums wurde in dem Kapitel „Die fundamentalen Atomgewichte" eingehend erörtert.

Brauner.

Kalium.

Vorkommen. Das Kalium findet sich in der Natur in großen Mengen in Gesteinen, zumal in Silicaten, so im Kalifeldspat, Kaliglimmer, Leucit u. a. Aus den Gesteinen gelangen Kaliumverbindungen in die Mineralwässer und sonstigen Quellen und durch die Flüsse ins Meer. Beim Eindunsten abgeschlossener Meeresbecken, das zur Bildung von Salzlagern führt, bleiben die verhältnismäßig leicht löslichen Kaliumsalze zunächst in der Mutterlauge von NaCl und $CaSO_4$ zurück, um sich bei der weiteren Einengung dann in Form verschiedener Doppelsalze, insbesondere Carnallit und Kainit, oder auch als KCl (Sylvin) auszuscheiden. Die Kristallisation dieser und der mannigfachen sonst noch in den Salzlagern beobachteten Salze auf bestimmte Bedingungen der Temperatur und der Konzentration der einzelnen Bestandteile zurückzuführen, ist den lückenlosen Arbeiten van't Hoffs und seiner Schüler in glänzender Weise gelungen. So sind die ungeheuren Kalisalzlager entstanden, die in Norddeutschland die Steinsalzlager des Zechsteins bedecken, seit 1861 in Staßfurt, neuerdings auch an zahlreichen anderen Punkten Norddeutschlands ausgebeutet werden und weitaus den größten Teil der in der Landwirtschaft und Industrie der ganzen Welt gebrauchten Kaliumsalze liefern.

Indessen gelangt nur ein Teil des aus den Gesteinen ausgelaugten Kaliums in die Flußläufe, der Rest wird vom Erdboden vermöge dessen selektiver Adsorption für Kaliumverbindungen (s. beim Natrium S. 207) zurückgehalten und dann von den Pflanzen aufgenommen. In Landpflanzen finden sich daher reichliche Mengen von Kalium, und zwar meist in Verbindung mit organischen Säuren, wie Oxalsäure, Äpfelsäure, Weinsäure. Wo durch die Ernte dem Boden zuviel Kalium entzogen wird, muß es durch künstliche Düngung mit Kaliumsalzen wieder ergänzt werden. Auch für Tiere und Menschen ist Kalium von Bedeutung, wenn auch seine physiologische Rolle noch nicht ganz aufgeklärt ist. Jedenfalls kommt es in den menschlichen Geweben, Körpersäften und Ausscheidungsprodukten vor. Auch der Schweiß der Schafe ist reich an Kalium und wird auf Pottasche verarbeitet.

Die **Geschichte des Kaliums** wurde bereits beim Natrium mitbesprochen.

Darstellung des Metalls. Nachdem Davy[1]) die Bildung des Kaliums bei der Elektrolyse von geschmolzenem Ätzkali kennen gelehrt hatte, zeigten Gay-Lussac und Thénard[2]), daß das Metall auf chemischem Wege, nämlich durch Zersetzung von Kaliumcarbonat durch Eisen gewonnen werden kann. In der Folgezeit wurde dann die chemische Methode auch im großen angewandt, bis man in neuerer Zeit wieder zu der elektrochemischen Darstellung zurückgekehrt ist.

An Stelle des Eisens verwendet man heutzutage zur Reduktion des Carbonats Kohle. Um ein möglichst inniges Gemenge der beiden Komponenten herzustellen, damit beim Schmelzen die spezifisch leichtere Kohle nicht auf dem Salze schwimmt und daher ohne Einwirkung bleibt, verwendet man als Ausgangsmaterial Weinstein, der beim schwachen Glühen unter Luftabschluß sich in ein Gemenge von Kohlenstoff und Kaliumcarbonat zersetzt. Die Reaktion geht dann bei hoher Temperatur im Sinne der Gleichung vor sich:

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO.$$

Bei niederer Temperatur wirkt aber metallisches Kalium auf Kohlenoxyd ein unter Bildung eines Kohlenoxydkaliums. Diese sehr explosive Verbindung kann leicht mit Kalium und Kali zusammen (letzteres bildet sich durch die bei Rotglut vor sich gehende Zersetzung des Kohlenoxyds durch das Metall unter Kohleabscheidung) zu Verstopfungen Anlaß geben. Wegen der erheblichen Explosionsgefahr ist daher bei der Darstellung von Kalium auf diesem Wege besondere Vorsicht geboten. Die Ausbeuten an Metall sind im allgemeinen nach diesem Verfahren recht unbefriedigend.

Nach Thompson und White[4]) verfährt man daher besser in der Art, daß man Kaliumcarbonat oder -hydroxyd mit organischen Substanzen, z. B. Teer, auf Dunkelrotglut erhitzt. Das so entstehende innige Gemenge mit Kohle wird sodann in kleineren Portionen weiter erhitzt. Bei heller Rotglut findet dann die Reduktion statt, wobei das geschmolzene Metall aus einer seitlichen Öffnung abgelassen wird.

Nach anderen Vorschlägen läßt man geschmolzenes Kaliumhydroxyd zu stark erhitzter Kohle hinzufließen und destilliert das Metall in geeigneter Weise ab (Netto[5])).

Von größerer Bedeutung ist in neuerer Zeit das elektrolytische Verfahren zur Darstellung des reinen Kaliums geworden. In der Tat bietet diese Darstellungsweise ja auch zunächst den Vorzug der größeren Reinheit der Produkte, dann den der geringeren Gefährlichkeit gegenüber den rein chemischen Methoden.

Geht man für die Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumhydroxyd nach dem Vorgange Davys aus, so erhält man sehr schlechte Ausbeuten. Nach dem Verfahren von Castner[6]) (s. unter Natrium S. 209) läßt sich, wie zuerst Le Blanc und Brode[7]) nachwiesen, überhaupt kein Kalium aus Hydroxyd gewinnen. Dies findet seine Erklärung in der von Lorenz[8]) hervorgehobenen Tatsache, daß die an der Kathode abgeschiedenen Metalle zum Teil in der Schmelze gelöst werden, zum Teil in „Metallnebel" übergeführt werden, die in Gestalt von feinen Tröpfchen oder Dämpfen sich durch die ganze Schmelze ausbreiten. Es handelt sich hierbei um einen vollständig der Verdampfung entsprechenden Vorgang, und tatsächlich besteht auch eine Beziehung zur Dampfspannung des Elements bei der betreffenden Temperatur. Die „Nebel" werden um so leichter gebildet, je größer die Flüchtigkeit des Metalls ist. Dadurch wird bewirkt, daß das abgeschiedene Metall auch wieder zur Anode gelangt und dort Gelegenheit findet, sich mit dem Anion von neuem umzusetzen. Der Eintritt dieser umgekehrten Reaktion läßt sich nun leicht vermeiden, wenn man die Kathode vor dem Entweichen des Metallnebels schützt, d. h. sie einkapselt. Als geeignetes Material hierfür bei Verwendung von Kaliumhydroxyd erwies sich Magnesit. In ein zylindrisches Gefäß wurde ein Eisendraht gebracht, der in eine Öffnung im Boden der Kapsel hineingepreßt

war. Der Draht diente als Kathode, als Anode wurde ein Eisenblech verwandt, das in die Schmelze des Kaliumhydroxyds eintauchte. Das Kalium scheidet sich bei der Elektrolyse im Innern des Magnesitgefäßes ab und kann daher nicht durch Diffusion zur Anode gelangen. Die Ausbeuten sind um so besser, je niedriger die Temperatur der Schmelze über dem Schmelzpunkt des Kaliumhydroxyds liegt, und je mehr von vornherein die Luft ausgeschlossen wird, je weniger also Oxydation stattfinden kann.

Infolge seines niedrigen Schmelzpunktes besitzt das Kaliumhydroxyd vor anderen Derivaten erhebliche Vorteile. Für die Elektrolyse von Chlorid ist es zweckmäßig, einen Zusatz von Fluorid zu machen, um den Schmelzpunkt herabzudrücken (Stoerck[9]). Darling und Forrest[10]) benutzen Kaliumnitrat als Ausgangsmaterial, das in Schalen von Aluminium (Kathode) zersetzt wird. Die entstehenden Stickoyde werden auf Salpetersäure verarbeitet.

Physikalische Eigenschaften. Das Kalium ist ein weiches, silberweißes Metall von starkem Glanze. Sein spezifisches Gewicht beträgt nach Vicentini und Omodei[12]) bei 0^0 $d_0^0 = 0{,}8629$, beim Schmelzpunkt, $62{,}1^0$, für die feste Phase 0,851, für den flüssigen Zustand 0,8298. Richards und Brink[12a]) geben bei 20^0 die Dichte 0,8621 an. Dann berechnet sich das Atomvolumen zu 45,36. Kalium ist also spezifisch leichter als Natrium und besitzt nahezu das doppelte Atomvolumen. Ein ähnliches Verhältnis besteht auch zwischen Natrium- und Kaliumverbindungen in bezug auf Raumerfüllung. Den linearen Ausdehnungskoeffizienten hat Hagen[23]) zwischen 0 und 50^0 zu 0,000083, den kubischen Ausdehnungskoeffizienten für das geschmolzene Metall zwischen 70 und 110^0 zu 0,0002991 bestimmt. Mit dem großen Atomvolumen des Kaliums, das nur noch von Rubidium und Cäsium übertroffen wird, hängt wahrscheinlich die große Kompressibilität zusammen. Richards[23a]) fand diese bei Kalium etwa doppelt so groß als bei Natrium, nämlich für 1 Megabar Druck = 31,5 Millionstel des Volumens, nach Messungen zwischen 100 und 500 Megabars (Megabar = 10^6 Dynen|cm^2 = 0,987 Atmosphären = 75 cm Hg). Der Schmelzpunkt von Kalium liegt nach Bunsen[13]), sowie nach neueren Bestimmungen von Holt und Sims[14]) bei $62{,}5^0$. Den Siedepunkt bestimmten Carnelley und Carleton-Williams[16]) auf folgendem Wege: sie erhitzten Salze, deren Schmelzpunkte vorher durch kalorimetrische Messungen ermittelt waren, in dem Dampfe von siedendem Kalium und beobachteten, ob in einer Kapillare bereits Schmelzen eintrat oder nicht. So fanden sie den Siedepunkt zwischen 719 und 731^0. Perman[17]) erhielt die Zahl 667^0, indem er kleine Glaskugeln, die mit kapillaren Glasröhren versehen waren, im Dampfe des siedenden Metalls erhitzte und die Kapillaren abschmolz, sobald die Kugel die Temperatur des Dampfes erreicht hatte; nach Einsaugen von Wasser in die Kugeln konnte aus dessen Menge und dem verbleibenden Luftraum die Temperatur der Dämpfe berechnet werden. Dagegen fanden Ruff und Johannsen[18]) durch direkte Destillation des Metalls in einem eisernen Gefäße mittels Thermoelements den Siedepunkt zu $757{,}5^0$. Im Vakuum des Kathodenlichtes ergab sich eine Siedetemperatur von etwa 90^0 (Krafft und Bergfeld[19])).

Die Bestimmung der Molekulargröße des Kaliums durch Ermittlung der Dampfdichte oder der Schmelzpunktserniedrigung von Quecksilber begegnete den gleichen Schwierigkeiten wie im Falle des Natriums (siehe S. 211).

Die bei der Sublimation des Elements erhaltenen Kristalle gehören dem regulären System an (Würfel). Durch Erstarrenlassen des unter Leuchtgas

geschmolzenen Metalls konnte Long[21]) nach dem Abgießen des noch flüssigen Anteils Oktaeder des tetragonalen Systems gewinnen. Im mehrfach reflektierten Lichte zeigen sie grünlichblaue Farbe. In sehr dünner Schicht erscheint das Metall blauviolett. Der Dampf ist in der Nähe des Siedepunktes grünlich, bei heller Rotglut violett.

Das Element, das bei gewöhnlicher Temperatur wachsartige Konsistenz aufweist, besitzt nach der Aufstellung von Rydberg[22]) die Härte 0,5, ist härter als Natrium (0,4), Rubidium (0,3) und Cäsium (0,2), dagegen weicher als Lithium (0,6). In der Kälte wird es hart und spröde.

Für die spezifische Wärme des Elements gibt Schüz[24]) zwischen —78,5 und 23° die Zahl 0,1662 an. Als Atomwärme folgt daraus 6,5. Bernini[25]) fand folgende Werte für die spezifische Wärme, die mit steigender Temperatur schnell größer wird:

Temp.:	0—22,3°	22,3—56,5°	56,5—62,04°	62,04—78°	78—100°	100—157°
Spez. Wärme:	0,1876	0,1922	0,198	0,2137	0,2170	0,2245

Aus diesen Zahlen berechnet Bernini die latente Schmelzwärme für 1 kg zu 13,61 Cal, während Joannis[20]) durch direkte Bestimmung 15,7 Cal für 1 kg oder 614 cal für 1 Grammatom fand.

Das Kalium ist ein guter Leiter für Wärme und Elektrizität. Die elektrische Leitfähigkeit von 1 ccm beträgt bei 0° für den festen Zustand $15{,}05 \cdot 10^4$, bei 100° für die flüssige Form $6{,}06 \cdot 10^4$ rez. Ohm. Beim Schmelzpunkt weist sie einen Sprung auf. Der Temperaturkoeffizient beträgt für den festen Zustand von 0 bis 61° 0,005810, für den flüssigen von 62,5 bis 130° 0,004184 (Bernini[26])).

Das Element ist schwach magnetisch. Bernini[27]) fand die Magnetisierungskonstante zu $0{,}632 \cdot 10^{-6}$. Der Koeffizient nimmt mit der Temperatur ab. Beim Schmelzpunkt tritt keine Diskontinuität auf.

Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Kaliums gegen Kohlendioxyd in der Nähe des Schmelzpunktes fand Quincke[28]) zu 37,08 mg/mm.

Chemische Eigenschaften. Das metallische Kalium ist bei Gegenwart von Spuren Feuchtigkeit außerordentlich reaktionsfähig. Daher läuft es bereits an der Luft an, indem es sich mit einer Schicht von Hydroxyd überzieht; es muß also unter indifferenten Flüssigkeiten aufbewahrt werden. Die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung des Metalls auf Wasser ist so groß, daß der entwickelte Wasserstoff sich entzündet. Auch mit den Halogenen tritt lebhafte Reaktion ein. Auf dem Vereinigungsbestreben des Kaliums mit Sauerstoff und den Halogenen fußt u. a. eine Darstellungsart von freiem Silicium oder Bor aus ihren Verbindungen.

Kaliumion. Der Charakter des Kaliums als eines der unedelsten Metalle äußert sich besonders in seiner außerordentlich großen Tendenz, in Wasser oder anderen dissoziierenden Medien als positives und zwar stets einwertiges Ion in Lösung zu gehen. Die Ionisierungstendenz oder Elektroaffinität des Kaliums wird nur noch von der der seltenen Metalle Rubidium und Cäsium übertroffen; infolgedessen sind reversible K-Elektroden nicht realisierbar, und das elektrolytische Potential von K oder die Entladungsspannung des K-Ions kann nicht gemessen werden. Einen Annäherungswert für diese wichtige Größe berechnete Wilsmore[31]) aus den Bildungswärmen

von KCl und KBr unter Vernachlässigung des Unterschiedes zwischen freier und gesamter Energie. Er fand so als elektrolytisches Potential von Kalium (gegen $H_2/H^{\cdot} = 0$) $\varepsilon_h = -3{,}2$ Volt, d. i. die größte für irgendein Ion ermittelte Entladungsspannung. Die Ionisierungswärme berechnet Ostwald für 1 Grammatom K zu 62 Cal.

Im Einklang mit der großen Elektroaffinität des Kaliums steht im Sinne der Anschauungen von Abegg und Bodländer die große Löslichkeit seiner Salze, und die geringe Neigung des K-Ions zur Komplexbildung und Hydratation. Hierfür spricht schon der geringere Wassergehalt der Salze in festem Zustande wie auch das Fehlen gewisser Anomalien in den Eigenschaften der Salzlösungen, die z. B. bei Lithiumsalzen beobachtet werden und nach Jones, Biltz u. a. am einfachsten durch Hydratation der Ionen erklärt werden.

Das Kaliumion ist farblos, nur die Salze mit gefärbten Anionen bilden gefärbte Lösungen.

Die elektrolytische Beweglichkeit des K-Ions hat Kohlrausch[32]) aus den besten Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen, nach dem Gesetze der unabhängigen Wanderung der Ionen, für 18° zu $l_{18^0} = 64{,}6$ berechnet, mit dem Temperaturkoeffizienten $(1/l\ dl/dt)_{18^0} = 0{,}0217$. (Drucker[32a]) findet unter der Annahme völliger Dissoziation bei 10000 lit/Mol den etwas kleineren Wert 64,4, Boltwood[33]) bei 25° 71,3.) Die Beweglichkeit des K-Ions ist also viel größer als die von $Na^{\cdot}$ und nahezu doppelt so groß wie die von $Li^{\cdot}$, was Kohlrausch auf eine geringere Hydratation und daher verminderte Reibung des $K^{\cdot}$ zurückführt.

Entsprechend der großen Elektroaffinität des Kaliums sind seine Salze sämtlich in verdünnter Lösung weitgehend dissoziiert, gehören also zu den starken Elektrolyten, und die meisten sind auch durch große Löslichkeit ausgezeichnet. Verhältnismäßig schwerlöslich sind nur die Salze mit einigen starken Anionen (vgl. Gruppenübersicht S. 3), wie Chlorat und Perchlorat, ferner das Hydrotartrat und eine Anzahl komplexer Salze. Für den analytischen Nachweis und die Bestimmung des Kalium-Ions kommen insbesondere in Betracht das Chloroplatinat und das Perchlorat. Die Bestimmung als K_2PtCl_6 ergibt stets etwas zu kleine Werte, vermutlich weil wegen teilweiser hydrolytischer Spaltung der Platinchlorwasserstoffsäure die Zusammensetzung nicht genau der Formel entspricht. Empirisch hat sich herausgestellt, daß die auf Grund des alten Atomgewichts von Platin 197,20 berechneten Ergebnisse unter Verwendung des Faktors 0,30561 zur Umrechnung auf Kaliumchlorid mit den tatsächlichen Gehalten bessere Übereinstimmung zeigen als bei Benutzung des für Pt = 194,8 erhaltenen Faktors 0,30712. Zur Trennung von Natrium wird die Lösung der Chloride (nach Entfernung sämtlicher anderen Metalle mittels H_2S, Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat) mit $PtCl_6H_2$ zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen, worin das Kaliumsalz so gut wie unlöslich ist. Dagegen stellte Morozewicz[34a]) fest, daß in absolutem Alkohol auch bei großem Überschuß von Platinchlorwasserstoffsäure stets etwas durch Hydrolyse entstandenes Chlornatrium in den Niederschlag eingeht. Es ist daher Alkohol von 80 Proz. anzuwenden.

Für die Trennung von K und Na mittels der Perchloratmethode ist die Anwendung von 97prozentigem Alkohol geboten. Die Salze müssen wegen der Unlöslichkeit von Natriumsulfat in Alkohol als Chloride vorliegen.

In den meisten Fällen wird es jedoch bequemer, wenn auch weniger

genau sein, sich der indirekten Analyse zu bedienen d. h. das Gemisch der beiden Sulfate oder Chloride zu wägen und darnach den Sulfat- oder Chlorgehalt durch Überführung in Bariumsulfat oder Chlorsilber zu ermitteln.

Von schwerlöslichen Kaliumsalzen sind ferner u. a. das Hydrotartrat, das Wismutthiosulfatsalz und Kaliumcobaltnitrit zur analytischen Bestimmung vorgeschlagen worden.

Der Dampf des Metalls färbt die nichtleuchtende Bunsenflamme violett. Durch ein Indigoprisma betrachtet, erscheint die Flammenfärbung rotviolett. Diese sehr scharfe Reaktion dient zum qualitativen Nachweis des Kaliums neben Natrium.

Kaliumverbindungen.

Kaliumhydrid. Troost und Hautefeuille[36]) haben in ähnlicher Weise wie beim Natrium auch durch direkte Vereinigung des Kaliums mit Wasserstoff ein Hydrid erhalten, das aber ebenfalls wohl nur als feste Lösung des Wasserstoffs in dem Metall anzusprechen ist. Für die Dissoziationsspannung des Wasserstoffs wurden zwischen 330 und 430° folgende Zahlen erhalten:

t°:	330	340	350	360	370	380	390	400	410	420	430°
mm:	45	58	72	98	122	200	363	548	736	916	1100

Sichererer ist auch hier die von Moissan[37]) dargestellte Verbindung KH.

Die Versuchsanordnung entsprach vollkommen der beim Natriumhydrid beschriebenen (S. 219). Die Verbindung bildet weiße Kristalle vom spezifischen Gewicht 0,80. Von überschüssigem Metall wird das Hydrid durch Behandeln mit flüssigem Ammoniak getrennt, in dem das Metall löslich ist.

Die Reaktionen der Verbindung sind die gleichen wie beim Natriumhydrid. Mit trockenem Kohlendioxyd reagiert die Substanz erst von +54° an, bei Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit schon bei tieferen Temperaturen bis zu —85° hinab unter Bildung von Formiat.

Kaliumfluorid, KF, M.-G. 58,10, bildet sich beim Neutralisieren von Flußsäure mit Kaliumcarbonat oder -hydroxyd, ferner beim Glühen von Kaliumsilico- oder -borfluorid mit Kalk oder endlich durch direkte Einwirkung des Metalls auf Fluor, Fluorwasserstoff oder Fluorverbindungen wie Silicium- oder Borfluorid. Es kristallisiert in regulären Kristallen, die in wasserfreiem Zustande nach Schroeder[38]) das spezifische Gewicht 2,481 bei gewöhnlicher Temperatur bezogen auf Wasser von 4° besitzen. Der Schmelzpunkt liegt nach Carnelley[39]) bei 789°, nach Ruff und Plato[40, 50a]) bei 859,9°. Das Salz bildet beim Kristallisieren aus verdünnter Flußsäure durch Alkohol gefällt ein Dihydrat, das bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist, bei etwa 46° im Kristallwasser schmilzt.

Die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen hat Guntz[41]) zu 110,6 Cal ermittelt. Die Lösungswärme ergab sich bei 20° für das anhydrische Salz zu +3,6, für das Dihydrat zu —1,0 Cal. Danach muß die Löslichkeit des Hydrats mit der Temperatur ansteigen, die des Anhydrids abnehmen. Aus den Lösungswärmen berechnet sich die Hydratationswärme des Kaliumfluorids zu 4,6 Cal. Die Schmelzwärme beträgt nach Plato[50a]) 108,0 cal pro g.

Die Löslichkeit des Dihydrats wird von Mylius und Funk[42]) bei 18° zu 92,3 g, von Ditte[43]) bei 21° zu 96,3 g in 100 g Wasser angegeben. Die Dichte der wäßrigen Lösungen hat Kohlrausch[44]) bei 18° untersucht:

Proz.:	6,91	12,24	22,51	33,58	39,97
d_4^{18}:	1,0575	1,1025	1,200	1,307	1,378

Mylius und Funk fanden für die gesättigte Lösung bei der gleichen Temperatur den Wert 1,502.

Die Tensionsverminderung des Wassers bei 100° durch KF studierte Tammann[45]) für die folgenden Lösungen:

g/100 gH_2O:	4,71	9,98	18,02	34,26	42,17	54,76
mm:	17,8	41,8	79,5	164,1	206,9	274,0

Auch für eine große Reihe anderer Temperaturen liegen Tensionsmessungen von Tammann vor.

Die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen hat W. Biltz[46]) bei folgenden Konzentrationen gemessen (c = g KF/100 g H_2O; C = Mol/1000 g H_2O; t = Gefrierpunkt; Δ = ber. mol. Depression):

c:	0,3379	1,031	3,095	5,445
t:	—0,202	—0,595	—1,792	—3,168°
C:	0,058	0,177	0,532	0,936
Δ:	3,5	3,36	3,37	3,38°

Mit diesen Zahlen stimmen die von Abegg[46a]) gemessenen Gefrierpunkte von KF-Lösungen gut überein.

Für die elektrische Leitfähigkeit verhältnismäßig starker KF-Lösungen liegen Messungen von Kohlrausch[44]) vor. (P = Gewichtsprozente, $\varkappa$ = spez., Λ = mol. Leitfähigkeit):

P	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa$	Λ
5 %	1,041	652	72,9
10 „	1,084	1209	64,9
40 „	1,378	2522	26,6

Das Leitvermögen verdünnter Lösungen untersuchten Kohlrausch und von Steinwehr[47]) bei den folgenden Normalitäten n und berechneten daraus die Dissoziationsgrade α:

n:	1	0,5	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Λ:	76,0	82,6	94,02	97,73	101,87	104,28	106,16
100 α:	68,3	74,2	84,4	87,8	91,5	93,7	95,3

n:	0,002	0,001	0,0005	0,0002	0,0001	1 : ∞
Λ:	107,91	108,89	109,57	110,22	110,47	111,35
100 α:	96,9	97,8	98,4	99,0	99,2	100

Walden[48]) fand bei 25° die folgenden Werte:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	114,7	118,0	120,8	123,1	124,8	126,1

Die Lösung des geglühten Salzes in Wasser reagiert neutral. Nach Kochen stellt sich infolge hydrolytischer Spaltung alkalische Reaktion ein.

Für die Partialtension des Ammoniaks in n/1-wäßriger Lösung fanden Abegg und Riesenfeld[51]) auf Zusatz der angegebenen Mengen Kaliumfluorids bei 25° folgende Werte:

Normalität des KF:	0,0	0,5	1	1,5
NH_3-Tension:	13,45	16,04	18,65	21,47 mm.

Der Ammoniakdruck wird also annähernd proportional der Salzkonzentration erhöht, während er bei einer etwaigen Bildung von Ammoniakkomplexen erniedrigt werden würde.

Bei der Elektrolyse der wäßrigen Lösungen des Fluorkaliums findet reichliche Bildung von Ozon statt.

Die Schmelzen des Kaliumfluorids mit den anderen Kaliumhaloiden haben Ruff und Plato[40, 50a]) studiert. Für die niedrigst erstarrenden eutektischen Schmelzen wurden folgende Zahlen erhalten:

% KF:	39,0	23	13,0
% KCl:	61,0	KBr 77	KJ 87,0
Temp.:	605	610	580°

Mit Fluorwasserstoffsäure tritt Kaliumfluorid zu **saurem Salze** KF·HF zusammen, das in quadratischen Tafeln kristallisiert und beim Glühen unter Abgabe von HF das neutrale Salz zurückläßt. Seine Lösung in wasserfreier Flußsäure hat zur Darstellung des Fluors gedient. Die Bildungswärme aus KF und Fluorwasserstoffgas hat Guntz[41]) zu 21,1 Cal gemessen. Die Lösungswärme in 400 Molen Wasser ergab sich zu —6,0 Cal.

Für die Leitfähigkeit der Verbindung bei 25° fand Walden[48]):

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	130,3	142,1	158,5	174,1	219,3	272,1

Die starke Zunahme des Äquivalentleitvermögens mit der Verdünnung zeigt, daß beim Verdünnen eine weitgehende Dissoziation komplexer Ionen stattfinden muß, während in den konzentrierteren Lösungen das primäre Anion der zweibasischen Flußsäure, HF_2' anzunehmen ist. Hiermit stehen auch die von Thomsen[52]) bei der stufenweisen Neutralisation von Flußsäure beobachteten Wärmetönungen im Einklang (vgl. bei LiF, S. 121).

Von Moissan[54]) sind ferner noch Verbindungen des neutralen Kaliumfluorids mit 2 und 3 Molekeln HF durch Auflösen des Salzes in wasserfreier Säure und Abkühlen auf tiefe Temperaturen erhalten worden. In wäßriger Lösung zersetzen sich beide Verbindungen unter Abspaltung von Fluorwasserstoff. Die Wärmetönung bei der Bildung dieser sauren Salze ist für jede HF-Molekel etwas geringer, als für die vorige; Guntz[55]) fand nämlich:

$$KF_{fest} + HF_{gasf.} = KF \cdot HF_{fest} + 21{,}1 \text{ Cal}$$
$$\text{„} \quad + 2 \quad \text{„} \quad = KF \cdot 2 \quad \text{„} \quad + 35{,}2 \quad \text{„}$$
$$\text{„} \quad + 3 \quad \text{„} \quad = KF \cdot 3 \quad \text{„} \quad + 47{,}1 \quad \text{„}$$

Aus KF und Wasserstoffperoxyd erhielt Tanatar[56]) durch Fällung mit Alkohol eine Verbindung der Zusammensetzung $KF \cdot H_2O_2$, die sich in Lösung wie ein Gemisch der beiden Komponenten verhält, da die molare Gefrierpunktserniedrigung wie auch der Teilungskoeffizient Werte liefern, wie sie für das Gemisch der beiden Stoffe zu erwarten wären.

Für die als **„Kaliumsubchlorid“** bezeichnete Substanz gelten die gleichen Beziehungen wie für das „Natriumsubchlorid“ (siehe S. 221, 224, sowie in dem Abschnitt „Kolloidchemie der Alkalimetalle“).

Kaliumchlorid, KCl, M.-G. 74,56, findet sich in der Natur in reinem Zustande als Sylvin, in Verbindung mit Magnesiumchlorid als Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), mit Magnesiumsulfat als Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), ferner als Douglasit ($K_2FeCl_4 \cdot 2H_2O$) und in der Pflanzenasche. In reichlicher Menge ist das Salz auch in der Melassenschlempe, der Salzmasse, welche bei der Verarbeitung von Rübenmelasse auf Spiritus hinterbleibt, enthalten. In ganz reinem Zustande wird es durch Neutralisation von Salzsäure mit Kaliumcarbonat erhalten. Es bildet sich aus Kalium und Chlor unter Feuererscheinung, sobald eine Spur Feuchtigkeit zugegen ist, sonst erst

bei höherer Temperatur. Bei —80° tritt überhaupt keine Reaktion ein, das Kalium behält dann in Chlor seinen Glanz bei.

Für die technische Gewinnung kommen in erster Linie die Staßfurter Abraumsalze in Betracht. Diese Abraumsalze, die als leichtlösliche Stoffe sich bei der Verdunstung des Meerwassers, welche zur Bildung der Salzlager geführt hat, zuletzt abschieden, bilden die oberhalb der eigentlichen Steinsalzlager gelegenen Schichten. Sie sind in Staßfurt ihrerseits noch mit einer schützenden Salztonschicht und Gips und Anhydrit bedeckt. Sie bestehen hauptsächlich aus etwa 55—65 Proz. Carnallit, 20—25 Proz. Steinsalz, 10 bis 20 Proz. Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$) und 2—4 Proz. Tachhydrit ($CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$).

Da die vorhandenen Mengen Sylvin den Bedarf an Kaliumchlorid bei weitem nicht decken, ist man für den Großbetrieb in erster Linie auf die Verarbeitung des Carnallits angewiesen, dessen Gehalt an KCl in reinem Zustande 26,6 Proz. beträgt. Die Gewinnung des Kaliumchlorids ist auf diesem Wege infolge der größeren Löslichkeit des Carnallits gegenüber dem Steinsalz und Kieserit sowie auf Grund des leichten Zerfalls der Verbindung in ihre Komponenten unschwer durchzuführen.

Der Carnallit befindet sich über sein ganzes Existenzgebiet im Umwandlungsintervall, d. h. er wird durch reines Wasser unter Abscheidung von festem KCl gelöst. Auf diesen Tatsachen bauen sich die technischen Verfahren zur Gewinnung des Chlorkaliums aus Carnallit auf. Nur sind hier die Verhältnisse infolge der Anwesenheit noch anderer Stoffe wie NaCl, Kieserit usw., erschwert. Da bei Gegenwart von viel überschüssigem $MgCl_2$ das Umwandlungsintervall überschritten wird, also die Zersetzung des Doppelsalzes unterbleibt, so kann der Roh-Carnallit aus heißer konzentrierter $MgCl_2$-Lösung zu Reincarnallit umkristallisiert werden.

Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Carnallit, Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid sind durch die klassischen Untersuchungen von van't Hoff und Meyerhoffer[57]) vollständig aufgeklärt. Da bei der Besprechung des Magnesiums dieser Gegenstand eingehend behandelt wird, braucht an dieser Stelle nur das Wesentlichste erwähnt zu werden.

Das Existenzgebiet des Carnallits liegt innerhalb der Temperaturen —21° und 167,5 bez. 152,2°. Bei —21° besteht Gleichgewicht zwischen Magnesiumchloridoktohydrat, Kaliumchlorid und Carnallit, bei 167,5° findet die Löslichkeitskurve bei gleichzeitiger Sättigung an Carnallit und Kaliumchlorid ihren Abschluß. Erhitzt man im Rohr auf diese Temperatur, so tritt Schmelzen des Carnallits unter Abscheidung von 75 Proz. KCl und Bildung einer Schmelze ein, die den Rest des Kaliumchlorids und das gesamte Magnesiumchlorid enthält. Man kann den Punkt als Schmelzpunkt des Hexahydrats von $MgCl_2$ bei gleichzeitiger Sättigung an Chlorkalium auffassen. Im geschlossenen Rohr muß erhitzt werden, weil die Tension des Gemisches Atmosphärendruck übersteigt, mithin im offenen Gefäße Wasser entweichen würde. Hierbei sinkt die Zersetzungstemperatur bis auf 152,2°, wo Gleichgewicht zwischen Carnallit, Magnesiumchloridtetrahydrat und Kaliumchlorid herrscht.

Nach Meyerhoffer kann man diese Verhältnisse auch technisch zur Gewinnung von KCl ausnützen.

Andere Vorschläge von Meyerhoffer zur Reinigung von Carnallit und Gewinnung von KCl beruhen auf der verhältnismäßig großen Löslichkeit von KCl in der Schmelze von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.[58])

Wegen sonstiger einschlägiger Methoden sei auf die umfangreiche Spezialliteratur verwiesen.[59]) Die Verfahren beruhen auf partieller Lösung und Kristallisation der vorliegenden Gemische. Auch der Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$) dient zur Verarbeitung auf KCl.

Aus dem Meerwasser kann Kaliumchlorid durch freiwillige Verdunstung des Wassers aus den nach der Kristallisation der Hauptmenge des Chlornatriums verbleibenden Mutterlaugen erhalten werden. Bei der Abkühlung scheidet sich zuerst ein Gemisch von Chlornatrium und Magnesiumsulfat-Heptahydrat (Bittersalz) ab, sodann fällt Schönit (Kalium-Magnesiumsulfat-Hexahydrat) und Carnallit, die in geeigneter Weise weiter verarbeitet werden.

Auch die Asche von Seealgen oder Tang (Kelp, Varec), die etwa 13,5 Proz. KCl enthalten kann, wird zur technischen Gewinnung des Chlorkaliums durch fraktionierte Kristallisation benutzt.

Eigenschaften. Chlorkalium kristallisiert in farblosen Würfeln, die oft wie beim Chlornatrium trichterförmige Gruppen bilden. Bei Gegenwart von Kaliumjodat oder Carbonat wurde es in Oktaedern, von Bleioxyd oder Quecksilberchlorid in Rhombendodekaedern, von Kohlenwasserstoffen in Ikositetraedern erhalten. Das spezifische Gewicht wird von Clarke[60]) im Mittel zu 1,977, von Retgers[61]) bei 16° zu 1,989, von Krickmeyer[62]) bei 20,4° zu 1,994 angegeben. Buchanan[63]) fand bei 23,4° den Wert 1,951. Beim Schmelzpunkt beobachtete Quincke[64]) die Zahl 1,612, während die Dichte des geschmolzenen Salzes nach Brunner[65]) zwischen dem Schmelzpunkte und 1000° sich durch die Interpolationsformel $d_t = 1{,}450 - 0{,}00057 \cdot (t - 900^0)$ wiedergeben läßt.

Für den Schmelzpunkt des Salzes fanden, abgesehen von älteren Messungen, Ramsay und Eumorfopoulos[69]) 762°, Plato[72]) 772,3°, Hüttner und Tammann[70]) 778°, Arndt[71]) 775°.

Die niedrigst schmelzenden eutektischen Gemische des Chlorkaliums mit anderen Alkalisalzen geben Ruff und Plato[40, 50a]) wie folgt an:

Proz. KCl:	61,0	24,0	29,0	57,2	55,6
2. Komponente:	39,0 KF	76,0 KBr	71,0 KJ	42,8 K_2SO_4	44,4 NaCl
Temp.:	605	740	640	705	675°

Für verschiedene Mischungen von Chlorkalium und Chlornatrium gibt Le Chatelier[67]) die folgenden Erstarrungstemperaturen:

Proz. KCl:	0	48,0	51,0	56,0	78,5	100,0
Temp.:	780	660	650	640	690	740°

Für das Salzpaar KCl-KJ ergaben sich die Werte:

Proz. KCl:	0	8,3	17,9	30,7	47,4	64,0	100,0
Temp.:	640	610	590	580	630	680	740°

Kaliumchlorid ist unzersetzt flüchtig. Nernst[73]) hat die Molekulargröße des Salzes durch direkte Messung der Dampfdichte bei etwa 2000° im Iridiumgefäß als der Formel KCl entsprechend bestimmt. Auch die Gefrierpunktserniedrigung von geschmolzenem $HgCl_2$ durch darin gelöstes KCl ergab die einfache Molekelgröße KCl (Beckmann[73a])).

Die spezifische Wärme von KCl wurde von Kopp[74]) zwischen 13 und 46° zu 0,171, von Regnault[75]) zwischen 14 und 99° zu 0,1730 bestimmt. Plato[72]) fand zwischen 20° und 726° 0,1840 und für die Schmelze zwischen 807° und 935° 0,2671. Die Schmelzwärme beträgt nach Plato[50a]) 86,0 cal für 1 g.

Die Brechungsexponenten des Sylvins sind in einer großen Reihe von Messungen verschiedener Forscher festgelegt. Hier seien nur einige Werte für die D-Linie, auf 18⁰ reduziert, angeführt:

Beobachter:	Stefan[76]	Dufet[77]	Pulfrich[78]	Martens[79]
Brechungsexp.:	1,49038	1,49036	1,49044	1,49038.

Die elektrische Leitfähigkeit für 1 ccm des geschmolzenen Salzes hat Poincaré[80] bei 750⁰ zu 1,908 rez. Ohm gemessen.

Der Dehnungsmodul senkrecht zu den Würfelflächen wurde für Sylvin von Voigt[81] zu 3724, von Koch[82] zu 4033 kg/qmm, die Kompressibilität von Voigt zu 0,000745, Röntgen und Schneider[83] zu 0,00056 des Volumens pro kg/qmm bestimmt.

Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Salzes gegen Luft beträgt nach Quincke[84] 69,3 dynen/cm.

Unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen oder Radiumstrahlen, sowie bei Erhitzen mit metallischem Kalium im geschlossenen Rohr färbt sich KCl analog dem Kochsalz. Die Theorie der Erscheinungen ist bereits S. 225 besprochen worden. Die beim Kaliumchlorid beobachteten Färbungen sind violett.

Die Bildungswärme aus den Elementen fand Thomsen[84] zu 105,6, Berthelot[85] zu 105,7 Cal. Für die Neutralisation von 1 Mol HCl mit 1 Mol KOH ergaben sich die Wärmetönungen 13,75 (Thomsen) bez. 13,6 Cal (Berthelot). Die Lösungswärme von 1 Mol KCl in 200 Molen Wasser beträgt —4,4 Cal.[86, 87, 88] Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Temperatur hat Pickering[89] studiert. Zwischen 3⁰ (Lösungswärme —5,13) und 25⁰ (4,22 Cal) verläuft die Kurve stetig. Es liegt daher keine Andeutung für die Existenz eines Hydrats vor.

Auch die Verdünnungswärme der Lösungen ist von mehreren Autoren eingehend untersucht worden. Für die elektrolytische Dissoziationswärme von KCl berechnete Arrhenius[90] aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit auf Grund der Messungen bei 18 und 52⁰ für die $^1/_{10}$-normale Lösung den Wert +0,362 Cal.

Löslichkeit in Wasser. Eigenschaften der wäßrigen Lösungen. Der eutektische Punkt für Eis und KCl liegt nach de Coppet[91] bei —11,1⁰ mit einem Gehalt von 24,6 g KCl in 100 g Wasser. Ponsot[92] erhielt —10,6⁰ und die Löslichkeit 24,3 g. Für die Eiskurve erhielt Roloff[93] bei den Temperaturen —4,835 und —10,75⁰ die Konzentrationen 10,76 und 24,61 (vgl. Meusser[153])). Für KCl als Bodenkörper werden folgende Werte angegeben:

Temp.:	0	10	20	30	40	50	60	70⁰
Lösl.:	28,5	31,23	34,31	37,28	40,12	42,86	45,48	48,3 g
	Mulder[94]	Andreae[95]						Mulder

Temp.:	80	90	100	107,6	130	180⁰
Lösl.:	51,0	53,8	56,6	58,5	66	78 g in 100 g H_2O.
	Mulder			Tilden u. Shenstone[96]		

Die neueren Werte von Berkeley[97] stimmen hiermit gut überein. Die Dichte der wäßrigen Lösungen bei 19,5⁰ hat Kremers[98] für die folgenden Konzentrationen untersucht:

Proz. KCl:	5,98	11,27	16,27	21,31	25,13
$d^{19,5}_{19,5}$:	1,0382	1,0732	1,1074	1,1435	1,1718.

Fouqué[99]) erhielt bei 0° und 21° folgende Werte:

Proz.:	0,77	3,82	7,59	24,57
d_4^0:	1,0050	1,0227	1,0476	1,1382.
d_4^{21}:	1,0039	1,0207	1,0442	1,1310.

Für die Tension der wäßrigen Lösungen bei 0° fand Dieterici[102]):

g in 100 g H_2O:	7,45	14,90	22,35	28,5
mm:	4,472	4,326	4,190	4,083.

Tammann[45]) beobachtete bei 100° die folgenden Tensionsverminderungen von 100 g Wasser durch gelöstes KCl:

g:	2,47	4,84	12,12	19,30	27,44	31,68	37,34	51,21
mm:	8,1	15,2	39,7	63,2	92,1	108,0	128,6	170,7.

Roloff[103]) bestimmte durch Messung des Siedepunktes bei verschiedenen Konzentrationen mit Hilfe des Beckmannschen Siedeapparats die Tensionsverminderungen ebenfalls bei 100° und berechnete hieraus die osmotischen Drucke der Lösungen. Aus den Versuchsergebnissen seien die folgenden durch Interpolation erhaltenen Zahlen wiedergegeben:

Gew.-Proz. KCl:	1,0	2,0	5,0	7,0	10,0	12,0	15,0
Siedep.-Erhöh.:	0,104	0,214	0,589	0,838	1,223	1,489	1,892°
Äquiv. Tensionsverminderung:	2,825	3,033	3,171	3,211	3,257	3,292	3,310 mm
Osmot. Druck für 100°:	5,98	13,02	34,11	48,73	71,15	86,45	113,30 Atm.

Tammann[45]) hat ferner die Dampfdruckerniedrigungen wäßriger KCl-Lösungen noch für eine Reihe anderer Temperaturen untersucht, während Gerlach[104]) für verschiedene Gehalte an dem Salze die folgenden Siedetemperaturen fand:

Temp.:	101	102	103	104	105	106	107	108	108,5°
Proz.:	9,2	16,7	23,4	29,9	36,2	42,4	48,4	54,5	57,4 gesättigt.

Aus den zahlreichen Messungen anderer Autoren über die Siedepunktserhöhung der Lösungen seien die folgenden Werte auf Grund des Auszugs von Roth[105]) für ein möglichst großes Konzentrationsintervall herausgegriffen (c = g KCl/100 g H_2O; C = Mol/1000 g H_2O; t = Siedep.-Erh., Δ = ber. mol. Erh.):

c	t	C	Δ	Beobachter:
0,376	0,050°	0,0504	1,0°	Smits[106])
0,752	0,091	0,1008	0,90	"
2,279	0,288	0,3055	0,94	Biltz[46])
6,191	0,768	0,830	0,93	"
10,27	1,259	1,377	0,914	Roloff[103])
18,44	2,376	2,472	0,961	"
27,17	3,75	3,64	1,03	Kahlenberg[107])
48,94	7,60	6,56	1,16	"

Auch die Gefrierpunktserniedrigungen sind von einer großen Anzahl von Forschern eingehend studiert worden. Aus diesem Grunde sind die folgenden beiden Tabellen wiederum der kritischen Zusammenstellung von Roth[108]) entnommen. (c = g KCl/100 g H_2O; C = Mol/1000 g H_2O;

c′ = g KCl/100 ccm Lsg.; C′ = Mol/lit; t = Gefrierp.; Δ = ber. mol. Depression).

c	t	C	Δ	Beobachter
0,2172	—0,1031°	0,02910	3,54°	Raoult[109])
0,436	—0,2026	0,05845	3,46	"
0,836	—0,384	0,112	3,43	Roloff[93])
2,342	—1,070	0,3139	3,41	Biltz[46])
3,55	—1,605	0,476	3,37	Kistiakowsky[110])
7,460	—3,2864	1,000	3,286	Raoult
14,83	—6,46	1,989	3,25	Kistiakowsky
24,39	—10,61	3,269	3,25	Roloff

c′	t	C′	Δ	Beobachter
0,0364	—0,0180°	0,00487	3,7°	Abegg[111])
0,0746	—0,0360	0,0100	3,6	Loomis[112])
0,1488	—0,0715	0,0200	3,58	Jones[113])
0,2897	—0,1369	0,0388	3,53	Wildermann[114])
0,7042	—0,328	0,0944	3,48	Richards[115])
1,559	—0,705	0,209	3,37	Fernau[116])
3,101	—1,404	0,4157	3,38	Jones
5,595	—2,529	0,7150	3,37	Jones, Barnes, Hyde[117])
7,460	—3,370	1,000	3,37	Jones u. Caroll[118])

Sehr genaue Messungen der Gefrierpunktserniedrigung sind ferner von Jahn[119, 119a]) angestellt worden und zwar in dem Konzentrationsintervall von 0,34 bis 0,006 Mol KCl auf 1000 g H_2O. Zwischen C = 0,1 und 0,02 gehorchen die Gefrierpunkte der Formel $-t = 3{,}5605\,C - 0{,}98196\,C^2$. In den verdünntesten Lösungen von 0,01 abwärts zeigt sich, wenn man aus den Depressionen die Ionenkonzentrationen berechnet, das Massenwirkungsgesetz erfüllt und zwar beträgt die Dissoziationskonstante 0,145.

Aus dem Zahlenmaterial von Jones seien noch die folgenden Werte zugleich mit den daraus berechneten Dissoziationsgraden α angeführt:

c′:	0,0744	0,03715	0,08149	0,1488	0,2976	0,71763
t:	—0,0038	—0,0185	—0,0394	—0,0715	—0,1413	—0,3346°
C′:	0,001	0,00499	0,01095	0,02	0,04	0,09646
Δ:	3,80	3,71	3,60	3,58	3,53	3,47°
α:	1,01	0,96	0,90	0,89	0,87	0,84

c′:	1,4880	3,1010
t:	—0,686	—1,404°
C′:	0,2	0,4168
Δ:	3,43	3,37°
α:	0,82	0,78.

Zum Vergleich seien einige aus der Leitfähigkeit bei 0° von Whetham[120]) berechnete Dissoziationsgrade sehr verdünnter Chlorkaliumlösungen wiedergegeben (n = Mol/lit):

n:	0,00001	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,02	0,03
Λ:	807	806	804	800	787	776	761	752
α:	1,00	1,00	1,00	0,99	0,98	0,96	0,94	0,93

Besonders gute Übereinstimmung ergeben ferner die Zahlen von Loomis[121]) für die durch Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Dissoziationsgrade:

Mol KCl/lit:	0,1	0,05	0,02	0,01
α (aus Δ):	0,857	0,886	0,910	0,941
α (aus Λ):	0,864	0,888	0,922	0,941.

Die elektrische Leitfähigkeit von KCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen ist sehr genau bestimmt worden, da die Lösungen dieses Salzes besonders häufig als Normalflüssigkeiten zur Bestimmung der Widerstandskapazität von Leitfähigkeitsgefäßen verwandt werden. Im folgenden seien einige Werte des spezifischen Leitvermögens $\varkappa \cdot 10^4$ für die Verdünnungen v lit pro Mol KCl (74,555 g in Luft gewogen) zusammengestellt (Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst[122]):

Temp.:	0	5	10	15	18°
$v = 10$:	71,5	82,2	93,3	104,8	111,9
$v = 50$:	15,21	17,52	19,94	22,43	23,97
$v = 100$:	7,76	8,96	10,20	11,47	12,25

Temp.:	20	25	30°
$v = 10$:	116,7	128,8	141,2
$v = 50$:	25,01	27,65	30,36
$v = 100$:	12,78	14,13	15,52

Für stärkere Lösungen bei 18° geben Kohlrausch und Grotrian[123]) die folgenden Zahlen an (P = Proz. KCl; C = Mol/lit; a = Temp.-Koeff. des Leitvermögens):

P	C	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	Λ	a
5	0,691	1,0308	690	99,9	0,0201
10	1,427	1,0638	1359	95,2	0,0188
15	2,208	1,0978	2020	91,5	0,0179
20	3,039	1,1335	2677	88,9	0,0168
21	3,213	1,1408	2810	87,5	0,0166

Über ein größeres Konzentrationsintervall reichen die Untersuchungen von Kohlrausch und Maltby[124]) bei 18°: (α = Dissoz.-Grad = Λ/Λ_∞).

C:	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005
Λ:	130,10	129,07	128,77	128,11	127,34	126,31	124,41
100 α:	100	99,2	99,0	98,5	97,9	97,1	95,6

C:	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
Λ:	122,43	119,96	115,75	112,03	107,96	102,41
100 α:	94,1	92,2	89,0	86,1	83,0	78,7

C:	1	2	3
Λ:	98,27	92,6	88,3
100 α:	75,5	71,2	67,9.

Schließlich seien noch einige Beobachtungen von Ostwald[125]) und Walden[48]) bei 25° wiedergegeben:

v:	32	64	128	256	512	1024	
Λ:	135,7	139,4	142,4	145,7	148,0	149,1	(Ostwald)
Λ:	136,4	140,2	142,5	144,4	146,1	147,3	(Walden).

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit wird von Kohlrausch[126]) für das Intervall von 18 bis 26° für die $^1/_{100}$-normale Lösung zu 0,0221, von Arrhenius[90]) für den Bereich 18 bis 52° für die Normalität

n:	0,001	0,01	0,1	0,5
zu	0,0233	0,0232	0,0228	0,0218

angegeben. Déguisne[127]) fand in der Interpolationsformel $\varkappa_t = \varkappa_{18} [1 + c(t - 18) + c'(t - 18)^2]$ für c und c':

Mol KCl/lit:	0,0001	0,001	0,01	0,05
$c \cdot 10^4$:	219,4	217,2	214,9	212,7
$c' \cdot 10^6$:	82,4	66,7	65,3	61,3

(s. auch Jones[128])).

Von Interesse sind die Untersuchungen von Noyes und Coolidge[137]) über die Leitfähigkeiten von KCl-Lösungen bei hohen Temperaturen. Verwandt wurde eine innen mit Platinblech ausgekleidete Bombe, in welche, durch Glimmer, Luft und Quarz isoliert, eine Elektrode aus Platin eingeführt wurde. Als Bäder dienten Xyloldampf (140°), Naphtalindampf (218°), α-Bromnaphtalin (281°), Benzophenon (306°). Im folgenden seien nur einige Dissoziationsgrade, die sich aus den Leitfähigkeiten berechnen, wiedergegeben.

	Temp.:	18	140	218	281	306°
Normalität: 0,002.	Dissoz.-Grad:	96,1	94,1	92,7	91,3	89,5
Normalität: 0,1.	Dissoz.-Grad:	85,2	78,3	73,3	67,2	61,0

Die Ionisation geht demnach mit steigender Temperatur erheblich zurück.

Die Überführungszahl des Anions ergab sich aus Versuchen von Bein[129]) an 0,2- bis 0,01-normalen Lösungen bei 11° zu 0,503, bei 76° zu 0,513. Bogdan[34]) erhielt bei 18° für die Konzentrationen 0,3 bis 0,008 normal ebenfalls den Wert 0,503. In guter Übereinstimmung hiermit stehen die von Hittorf[130]) und in neuerer Zeit von Steele und Denison[131]) beobachteten Zahlen. Jahn[131a]) gibt folgende Überführungszahlen des Kations an:

Temp.:	Normalität d. KCl:	Überführungszahl:
0°	$^1/_{60}$—$^1/_{150}$	0,494
18°	$^1/_5$—$^1/_{22}$	0,494
30°	$^1/_{20}$—$^1/_{150}$	0,499.

Mit steigender Temperatur nähert sich also die Konstante dem Werte 0,5, d. h. die Beweglichkeiten von K· und Cl' werden gleich. Auch für wäßrig-alkoholische Lösungen wurden Überführungsmessungen ausgeführt. Die Zahlen für das Kation nehmen mit wachsender Alkoholkonzentration erheblich zu[131a]) (vgl. auch v. Hornbostel[141]) und Bogdan[34])).

Die spezifische Zähigkeit von KCl-Lösungen ergibt sich aus Messungen von Wagner[297]) bei 25° zu 0,9872 0,9874 0,9903 0,9928
für die Normalitäten: $^1/_1$ $^1/_2$ $^1/_4$ $^1/_8$.

Als Diffusionskoeffizienten fand Schuhmeister[132]) für die 1,3-normale Lösung bei 10° 1,10, für die 4-normale 1,27 qcm/Tage. Thovert[133]) fand bei den folgenden Konzentrationen bei 17,5°:

Konz.:	2,95	0,9	0,1	0,02 Mol/Liter
Diff.-Koeff.:	1,60	1,52	1,38	1,36 qcm/Tage

(s. auch Graham[134]), ferner Öholm[135])).

Von den Untersuchungen über die spezifische Wärme von KCl-Lösungen seien nur einige Werte von Jacquerod[136]) angeführt (16°):

Proz.:	2,4	4,8	9,6	19,2	28,8
Spez. Wärme:	0,968	0,938	0,882	0,790	0,720.

Lösungen des Chlorkaliums in wäßrigen Lösungen anderer Stoffe und in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Über die Löslichkeitserniedrigungen des Salzes auf Zusatz von gleichionigen Salzen (KNO_3, KBr) liegen Angaben von Toureu[136a] vor (s. unter KNO_3).

Von den zahlreichen Untersuchungen über die Löslichkeit von KCl in Alkohol seien hier nur die Ergebnisse von Bodländer[138]) bei 14,5° angeführt (g 100 g Lösungsmittel):

Proz. Alk.:	0	3,15	5,6	11,6	17,1	22,7	26,6	44,6	54,5	81,5
Lösl.:	33,0	30,3	27,7	22,6	19,0	15,6	14,5	7,0	4,28	0,36 g.

In absolutem Alkohol ergab sich bei 18,5° ein Gehalt der gesättigten Lösung von 0,034 Proz. (Lobry de Bruyn[139])). In absolutem Methylalkohol beträgt dagegen die Löslichkeit 0,5 Proz., ist also bedeutend höher. Für die Lösungen in Äthylalkohol hat Gérardin[140]) für die verschiedenen Konzentrationen Interpolationsformeln für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur aufgestellt. Herz und Anders[140a]) geben folgende Werte für die gesättigten Lösungen des Salzes in Wasser und Methylalkohol bei 25°:

Lösungsmittel:	Wasser:	Methylalkohol:
Löslichkeit:	311,3 g/Liter	4,25 g/Liter
Dichte d_4^{25}:	1,1780	0,79390
Relative Zähigkeit (bez. auf $H_2O = 1$ bei 25°):	1,097	0,678
Spezif. Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^4$:	3837	36,8
Äquival. Leitvermögen Λ:	92,0	64,5

Auch in einer Reihe von Methylalkohol-Wasser-Gemischen wurden diese Eigenschaften der gesättigten Lösungen des Salzes studiert. (Vgl. ferner Mc Intosh[140b]) sowie Stenquist.[140c]))

Roth[141]) hat die Leitfähigkeit von KCl in wäßrig-alkoholischen Lösungen gemessen und findet, daß das Leitvermögen mit Alkoholzusatz kleiner wird. Da das Verhältnis der Leitfähigkeiten in Wasser und in der alkoholischen Lösung, selbst bei den größten Verdünnungen, nicht konstant wird, so ist zu folgern, daß sowohl Wanderungsgeschwindigkeit wie Dissoziationsgrad durch den Alkoholzusatz geändert werden. Das Verhältnis wird sowohl mit steigender Verdünnung wie auch mit steigender Temperatur kleiner (s. ferner Godlewsky[142]) sowie Schapire[143])).

In Propylalkohol ist Kaliumchlorid nach Schlamp[144]) unlöslich. Bei der Kristallisation der Verbindung beim Neutralisieren von Kalilauge mit Salzsäure in propylalkoholischer Lösung treten Lumineszenzerscheinungen auf (Trautz[145])).

Die Löslichkeit in Wasser-Acetonmischungen ist nur sehr gering. Für das Verhältnis $10 H_2O : 90$ Aceton beträgt die Löslichkeit bei 20° nur 2 Millimole in 100 ccm. Eine Mischung mit 25,98 Gewichtsprozent Glyzerin löst bei 25° 339,3 Millimole KCl, Glyzerin selbst (mit 1,5 Proz. Verunreinigungen) 1,3 Millimole in 100 ccm (Herz und Knoch[146])). Auch in Pyridin ist KCl nicht merklich löslich; die Löslichkeit in Pyridin-Wassergemischen hat Schroeder[146a]) untersucht.

Die Leitfähigkeit von Chlorkalium in Gemischen von Wasser und verschiedenen schwachen Elektrolyten hat Wolf[147]) gemessen. Zur Verwendung gelangten Lösungen, die kleine Mengen des starken und größere Mengen des schwachen Elektrolyten enthielten, um etwaige Einflüsse besser

hervortreten zu lassen. Als schwache Elektrolyte wurden Alkohol, Essigsäure, Chloressigsäure, Weinsäure und Propionsäure verwandt. Es ergab sich, daß die Leitfähigkeit der Gemische in allen Fällen kleiner war als die Summe der Einzelleitfähigkeiten. Dies ist einerseits zurückzuführen auf die Verminderung der Beweglichkeit der Ionen infolge der größeren inneren Reibung der Flüssigkeiten und zweitens auf den Rückgang der Dissoziation. Die Abnahme der Leitfähigkeit ist um so größer, je kleiner die Ionisierung von vornherein war.

Walker und Johnson[148]) studierten ferner die Leitfähigkeit von KCl in Acetamidlösung.

Die Tension von n-Ammoniak in Chlorkaliumlösungen haben Abegg und Riesenfeld[51]) für folgende Konzentrationen bei 25° bestimmt:

Mol KCl/lit:	0,0	0,5	1	1,5
NH_3-Tension:	13,45	14,49	15,53	16,63 mm.

Bezüglich der relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigung indifferenter Stoffe durch KCl sei auf die Literaturzusammenstellung beim Natriumchlorid S. 233 verwiesen.

Kaliumbromid, KBr, M.-G. 119,02, wird meist durch direkte Einwirkung von Brom auf Kalilauge gewonnen. Das nebenbei entstehende Bromat kann durch Kristallisation getrennt oder durch gelindes Glühen ebenfalls in Bromid umgewandelt werden. Das Salz kristallisiert gewöhnlich in Würfeln, ungewöhnliche Kristallformen hat Oettel[149]) beschrieben. Die Dichte beträgt nach Schroeder[38]) im Mittel 2,690, nach Krickmeyer[62]) bei 20° 2,756, nach Buchanan[63]) bei 23,4° 2,679, nach Richards und Mueller[149a]) bei 25° $D_4^{25} = 2,73$. Für das geschmolzene Salz stellte Brunner[65]) die Interpolationsformel auf: $d_t = 1,991 - 0,00080 \cdot (t - 900^0)$. Der Schmelzpunkt liegt bei 750° (Ruff und Plato[40])); Mc. Crae[68]) fand bei Anwendung eines Platin-Platin-Rhodium-Elements 745,5°, Ramsay und Eumorfopoulos[69]) 733°, Hüttner und Tammann[70]) 740°. Der Brechungsexponent der Kristalle für die D-Linie wurde von Topsoe und Christiansen[150]) zu 1,5593 ermittelt. Für die spezifische Wärme der Verbindung fand Regnault[75]) zwischen 16 und 98° den Wert 0,1132. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Thomsen[84]) 95,3, nach Berthelot[151]) 95,6 Cal. Bei der Auflösung in 200 Molen Wasser werden nach Thomsen[86]) 5,1 Cal verbraucht, nach Berthelot und Ilosvay[87]) bei 15° unter Verwendung von 100 Molen Wasser 5,24 Cal. Die elektrolytische Dissoziationswärme in $^1/_{10}$-normaler Lösung berechnete Arrhenius[90]) zu +0,425 Cal.

Wäßrige Lösungen. Hydrate von Kaliumbromid sind nicht bekannt. Auch hierin zeigt sich die größere Elektroaffinität der Kaliumionen gegenüber dem Na·, daß die Tendenz zur Hydratation geringer ist. Der eutektische Punkt für Eis und KBr wird von Guthrie[152]) zu —13° bei einem Gehalt von 47 g in 100 g Wasser angegeben (vgl. Meusser[153])). Für KBr als Bodenkörper wurden die folgenden Löslichkeiten (g/100 g H_2O) gefunden:

Temp.:	—10	0	20	40	60	80	100°
Lösl.:	48,5	54	65	76	86	95,5	105

(de Coppet[154])).

Für Temperaturen über 100° liegen mehrere Bestimmungen vor, jedoch ist der Verlauf der Löslichkeitskurve daraus nicht klar ersichtlich. Den Siedepunkt der gesättigten Lösung fand Kremers[155]) bei 112°. Für die Dichten der wäßrigen Lösungen erhielt Kremers[98]) bei 19,5° die Werte:

Proz.:	10,09	19,02	26,67	34,08	39,50
$d_{19,5}^{19,5}$:	1,0754	1,1503	1,2219	1,2992	1,3613.

Die Tension bei 0° ermittelte Dieterici[102]) für die folgenden Konzentrationen:

g KBr/100 g H_2O:	11,9	23,8	35,7	47,6
mm:	4,476	4,324	4,186	4,037.

Bei 100° untersuchte Tammann[45]) die Tensionsverminderung des Wassers durch gelöstes KBr (g = g KBr/100 g H_2O):

g:	6,08	10,26	20,21	32,70	36,70	40,82	53,84	61,45	70,16	86,57
mm:	11,2	20,8	41,5	69,8	79,9	88,9	119,6	137,0	157,1	192,5,

ebenso für eine Reihe von anderen Temperaturen und Konzentrationen.

Für die Gefrierpunktserniedrigungen t wäßriger KBr-Lösungen seien die Zahlen von Biltz[46]) angeführt (c = g KBr/100 g H_2O; C = Mol/1000 g H_2O; Δ = ber. mol. Depression):

c:	0,363	2,204	8,101
t:	— 0,110	— 0,646	— 2,242°
C:	0,0305	0,1850	0,6801
Δ:	3,61	3,49	3,30°.

Jahn[119]) erhielt die folgenden Werte:

C:	0,3040	0,2534	0,2028	0,1526	0,1018
t:	— 1,0226	— 0,8560	— 0,6877	— 0,5216	— 0,3493°
C:	0,07642	0,05087	0,03831	0,02541	
t:	— 0,2639	— 0,1775	— 0,1345	— 0,0902°.	

Für die Siedepunktserhöhungen beobachtete Kahlenberg[107]) die Werte:

c:	2,614	5,580	22,31	36,63	50,14
t:	0,206	0,441	1,854	3,270	7,754°
C:	0,220	0,468	1,873	3,075	4,209
Δ:	0,94	0,94	0,99	1,063	1,13°.

Die molare Erhöhung Δ nimmt also entgegen der Theorie mit steigender Konzentration erheblich zu.

Dagegen liefert das Leitvermögen normale Werte für den Dissoziationsgrad. Kohlrausch und v. Steinwehr[47]) erhielten bei 18° die Äquivalentleitfähigkeiten Λ und Dissoziationsgrade α für C Mol KBr im Liter:

C:	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005
Λ:	132,30	131,15	130,86	130,15	129,38	128,32	126,40
100 α:	100	99,1	98,9	98,4	97,8	97,0	95,5
C:	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	
Λ:	124,40	121,87	117,78	114,22	110,40	105,37	
100 α:	94,0	92,1	89,0	86,3	83,5	79,6,	

während Ostwald[125]) bei 25° folgende Werte fand:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	137,2	140,9	145,1	148,2	150,1	150,5.

Bei 15° fand Kohlrausch[41]) für konzentriertere Lösungen von P Proz. KBr folgende Dichten (d), spezifische ($\varkappa$) und Äquivalent-Leitfähigkeiten (Λ) sowie deren Temperaturkoeffizienten a:

P	d_4^{15}	$10^4 \cdot \varkappa_{15}$	Λ	a
5	1,0357	465	106,9	0,0206
10	1,0741	928	102,9	0,0194
20	1,1583	1907	98,1	0,0177
30	1,2553	2923	92,4	0,0164
36	1,3198	3507	87,9	0,0154.

Arrhenius[90]) ermittelte aus Bestimmungen der Leitfähigkeit bei 18° und bei 52° die Temperaturkoeffizienten für die Normalitäten

	n:	0,001	0,01	0,1	0,5
zu	a:	0,0231	0,0228	0,0225	0,0210.

Für die Überführungszahl des Anions in 0,034- bis 0,011-normaler KBr-Lösung fand Bogdan[34]) bei 18° 0,504.

Bestimmungen des Brechungsexponenten n von KBr-Lösungen hat Borgesius[156]) bei 18° für die D-Linie ausgeführt (p = Proz. KBr):

p:	2,921	1,4705	0,737	0,371	0,184
$(n - n_0)/p$:	0,001204	0,001197	0,001196	0,001191	0,001180.

Für die spezifische Wärme einer 3,2-prozentigen Lösung fand Thomsen[157]) bei 18° 0,962, Marignac[158]) für einen Gehalt von 20,9 Proz. KBr zwischen 20 und 51° 0,7691.

Der Diffusionskoeffizient wurde von Schuhmeister[132]) für die Normallösung bei 10° zu 1,13 qcm/Tage beobachtet.

Nichtwäßrige Lösungen. Die Löslichkeit von KBr in absolutem Äthylalkohol fand Lobry de Bruyn[139]) bei 25° zu 0,13 g in 100 g Lösungsmittel, in absolutem Methylalkohol zu 1,51 g. Für Wasser-Alkoholgemische erhielt Taylor[159]) bei 30 und 40° (g in 100 g Lösungsmittel):

Proz. Alkohol:	90	80	70	60	50	40	30	20	10	5	0
Löslichk. bei 30°:	0,88	3,19	7,42	13,0	19,0	28,9	35,1	45,1	57,0	63,9	71,3
Löslichk. bei 40°:	1,04	3,79	8,67	15,0	22,1	30,2	39,5	49,9	62,1	69,1	76,7.

Herz und Anders[140a]) haben die folgenden Eigenschaften der gesättigten Lösungen von KBr in Wasser, Methylalkohol und Methylalkohol-Wasser-Gemischen bei 25° studiert:

Lösungsmittel:	Wasser	absol. Methylalkohol
Löslichkeit:	4,708 Mol/Liter = 560,82 g/l	0,142 Mol/Liter = 16,96 g/l
d_4^{25}:	1,37927	0,80493
Rel. Zähigk.:	1,062	0,697
$\varkappa \cdot 10^4$:	4297	82,5
Λ:	91,3	57,9.

S. ferner Mac Intosh[140b]) und Stenquist.[140c])

In absolutem Aceton fanden Krug und Mc. Elroy[160]) bei 25° die Löslichkeit sehr gering, nämlich 0,02 g KBr in 100 g Aceton. Mit steigendem Wassergehalt des Acetons nimmt die Löslichkeit nach Herz und Knoch[146]) rasch zu; für 90 Proz. Aceton beträgt sie 10,1 Millimol KBr in 100 ccm Lösung, für 50 Proz. Aceton 202,9 Millimol. Dutoit und Levier[161]) untersuchten die Leitfähigkeiten derartiger Lösungen und stellten fest, daß KBr in erheblich geringerem Maße in Aceton dissoziiert ist als KJ.

In flüssigem Schwefeldioxyd ist Kaliumbromid leicht löslich. Walden[162]) hat die molekulare Leitfähigkeit in dieser Lösung bei 0° untersucht:

v:	14,6	29,4	38,6	50,2	71,5
Λ:	30,9	30,5	31,7	33,2	35,4.

Fox[163]) hat das Verhalten der wäßrigen Lösungen von KBr gegen Schwefeldioxyd untersucht und gefunden, daß die Löslichkeit des SO_2 größer ist als in reinem Wasser, woraus auf die Existenz einer Verbindung in Lösung geschlossen wird. Hierauf deuten ferner gewisse Beobachtungen über die Leitfähigkeit dieser Lösungen hin. Dementsprechend vermag auch das feste Salz Schwefeldioxyd aufzunehmen, bis die Zusammensetzung dem Verhältnis $KBr : SO_2$ entspricht.

Auch in flüssigem Ammoniak ist KBr löslich.

Tolloczko[164]) untersuchte zur Prüfung der Brühlschen Hypothese über die dissoziierende Kraft von Lösungsmitteln die Gefrierpunktserniedrigungen in Antimontrichlorid und konnte in der Tat mit der Verdünnung zunehmende Dissoziation des KBr in diesen Lösungen nachweisen.

Die Änderung der Tension von n-Ammoniak auf Zusatz von KBr zu der wäßrigen Lösung haben Abegg und Riesenfeld[51]) bei 25° ermittelt:

Mol KBr im lit:	0,0	0,5	1	1,5
NH_3-Tension:	13,45	14,14	14,89	15,70 mm.

Besonderes Interesse verdient noch die Beeinflussung der Löslichkeit von Brom in Wasser durch Zusatz von Kaliumbromid, die Boericke[165]) eingehend studiert hat. Bei der Bestimmung der Löslichkeit des Broms in Bromkaliumlösung stellte sich zunächst heraus, daß bei 0° die mit flüssigem Br als Bodenkörper erhaltenen Zahlen stets höher lagen als die des Bromdekahydrats. Sie stellen mithin den metastabilen Zustand dar, wie auch flüssiges Brom bei 0° in Berührung mit Dekahydrat sich in dieses umwandelt.

Es ergab sich ferner, daß in der gesättigten Lösung nicht nur Molekeln KBr_3, sondern auch höher bromierte Verbindungen, etwa KBr_5, am Gleichgewicht mit beteiligt sein müssen. Jedoch bildet die Verbindung KBr_3 den Hauptbestandteil. Darauf deuten auch die Potentiale von Brom in KBr-Lösungen hin. Schon früher war die Konzentration des freien Broms in wäßrigen Brom-Bromkaliumlösungen von Wildermann[164a]) durch Messung des Br_2-Dampfdrucks, von Roloff[164b]) und von Jakowkin[164c]) durch Verteilungsversuche mit CS_2 oder CCl_4 ermittelt worden und hatte zu den gleichen Schlüssen geführt. Die Zerfallskonstante des KBr_3 in wäßriger Lösung in KBr und Br_2 bei 25° bestimmte Jakowkin zu 0,063.

Kaliumbromid findet vornehmlich in der Medizin und Photographie Verwendung.

Kaliumjodid, KJ, Mol.-Gew. 166,03, wird außer durch Neutralisation von Jodwasserstoffsäure mit Kaliumcarbonat bei der Einwirkung von Jod auf Kalilauge erhalten. Das daneben entstehende Jodat wird durch Erhitzen für sich oder mit Kohle oder durch Einwirkung von anderen Reduktionsmitteln in Jodid übergeführt. Zur Darstellung im großen dient ferner die Umsetzung zwischen Jod und Eisen bei Gegenwart von Wasser und Zersetzung des gebildeten Eisenjodürs durch Kalilauge. Auch die Asche von Seepflanzen (Varec) sowie das im Chilisalpeter enthaltene Jodat dienen als Ausgangsmaterialien für die Kaliumjodidgewinnung.

Als Verunreinigungen des Salzes kommen Jodat und geringe Mengen von Carbonat und Chlorid in Betracht.

Kaliumjodid bildet reguläre, in Wasser leicht lösliche Kristalle vom spezifischen Gewicht 3,070 (Clarke[60]); Buchanan[63]) gibt den Wert 3,043 bei 24,3° an, Baxter und Brink[165a]) bestimmten $d_4^{25} = 3{,}115$. Der Schmelzpunkt wird von Mc Crae[68]) zu 677,3° (Pt-PtIr-Element) bez. zu 722,7° (Pt-PtRh-Element), von Ruff und Plato[40]) zu 705°, von Hüttner und Tammann[70]) zu 680° angegeben. Die spezifische Wärme fand Regnault[75]) für das vorher geschmolzene Salz zwischen 20 und 99° zu 0,0819. Die Bildungswärme aus den Elementen (Jod fest) wurde von Thomsen[84]) zu 80,1 Cal bestimmt, die Lösungswärme in 200 Molen H_2O beträgt nach Thomsen[86]) —5,1, nach Berthelot und Ilosvay[87]) bei 15° —5,18 Cal.

Das Verhalten des Salzes gegen Kathodenstrahlen und den Dampf von metallischem Kalium und Natrium entspricht durchaus dem der anderen Halogenide.

Die wäßrige Lösung reagiert neutral und scheidet unter der Einwirkung von Sauerstoff und Kohlendioxyd der Luft leicht Jod ab.

Wäßrige Lösungen. Auch vom Jodid sind keine Hydrate bekannt. Der eutektische Punkt liegt für Eis und Salz nach Guthrie[152]) bei —22° und einem Gehalt von 108,5 g KJ in 100 g Wasser, nach Kremann und Kerschbaum[165b]) bei —23,1° und 109,2 g auf 100 g H_2O. Die Löslichkeiten unter 0° hat de Coppet[154]) untersucht:

Temp.:	— 20°	— 10°	0°
Lösl.:	110	118	126,1 g in 100 g Wasser

(s. auch Meusser[153])).

Die folgenden Zahlen (g 100 g H_2O) sind den Angaben Mulders[166]) entnommen:

Temp.:	0	10	20	30	40	50°
Lösl.:	127,9	136,1	144,2	152,3	160	168 g
Temp.:	60	70	80	90	100	110°
Lösl.:	176	184	192	201	209	218 g.

Die Zahlen anderer Autoren stimmen nicht sehr gut mit diesen Werten überein; de Coppet[154]) gibt für die Löslichkeit die Interpolationsformel Lösl. = 126,23 + 0,8088 · t. Étard[335]) benutzt für die Berechnung der Gewichtsprozente in der Lösung die Gleichung: $y = 68{,}5 + 0{,}0618 \cdot \vartheta$, worin $\vartheta = t - 111$ ist. Die Formel gilt für das Temperaturintervall zwischen 111 und 213°. Für 111° selbst würde also die Löslichkeit 68,5 Gewichtsprozente der Lösung betragen = 217,5 g KJ in 100 g Wasser.

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt nach Mulder[166]) bei 118,4° und einem Gehalt von 222,6 g in 100 g Wasser. Für andere Konzentrationen (g in 100 g Wasser) hat Gerlach[104]) die folgenden Siedepunkte ermittelt:

Temp.:	101	102	103	104	105	106	107	108°
Konz.:	15	30	45	60	74	87	99,5	111,5
Temp.:	109	110	112	114	116	118	118,5°	
Konz.:	123	134	155	175	195	215	220.	

Die Dichte der wäßrigen Lösungen untersuchte Wegner[167]) bei 20°:

Proz.:	2,98	5,01	10,27	15,12	20,04
d_4^{20}:	1,0203	1,0358	1,0784	1,1205	1,1665,

während Kremers[98]) für höhere Konzentrationen das spezifische Gewicht bei 19,5° feststellte:

Proz.:	18,07	31,59	43,53	52,86	59,00
$d_{19,5}^{19,5}$:	1,1492	1,2913	1,4474	1,5958	1,7096.

Die Tension bei 0° bestimmte Dieterici[102]):

g KJ/100 g H_2O:	33,2	66,4	99,6	124,5
mm:	4,316	4,012	3,704	3,474,

während Tammann[45]) die Tensionsverminderung des Wassers u. a. bei 100° für die folgenden Konzentrationen an KJ (g/100 g H_2O) maß:

g:	10,33	23,14	30,71	46,65	54,75	61,61	71,54	96,88
mm:	15,6	34,7	47,6	77,2	91,0	103,9	121,7	167,4
g:	111,14	115,57	134,93	137,83	169,14	183,08	200,25	
mm:	191,3	197,9	231,6	234,8	283,4	300,2	321,3.	

Aus den Beobachtungen über Gefrierpunktserniedrigungen wäßriger KJ-Lösungen seien folgende herausgegriffen (c = g KJ/100 g H_2O; C = Mol/1000 g H_2O; t = Gefrierp.; $\varDelta$ = ber. mol. Depression):

c:	1,081	4,617	10,01	16,65
t:	— 0,227	— 0,973	— 2,065	— 3,375°
C:	0,0651	0,2782	0,6030	1,003
$\varDelta$:	3,5	3,50	3,42	3,37°
Autor:	W. Biltz[46])			Le Blanc u. Noyes.[110])

Von den Siedepunktserhöhungen geben die Daten von Schlamp[144]) sowie von Kahlenberg[107]) ein Bild (t = Siedep.-Erh., $\varDelta$ = ber. mol. Erh.):

c:	4,32	11,22	18,20	29,24	47,61	104,80
t:	0,256	0,656	1,076	1,812	3,159	8,020°
C:	0,260	0,676	1,096	1,682	2,868	6,313
$\varDelta$:	0,98	0,97	0,98	1,08	1,10	1,27°
Autor:	Schlamp			Kahlenberg.		

Auch hier ergibt sich also die der Theorie widersprechende Erscheinung, daß die Konstante der molaren Siedepunktserhöhung mit der Konzentration ansteigt (s. ferner Johnson[168])).

Für die elektrische Leitfähigkeit konzentrierter KJ-Lösungen von P Gewichtsproz. bei 18° führt Kohlrausch[44]) die folgenden Werte an ($\varkappa$ = spez., $\varLambda$ = molare Leitfähigheit, a = deren Temperaturkoeffizient):

P	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	$\varLambda$	a
5	1,0363	338	108,3	0,0205
10	1,0762	680	104,9	0,0200
20	1,1679	1455	103,4	0,0184
30	1,273	2303	100,1	0,0166
40	1,3966	3168	94,1	0,0151
50	1,545	3924	84,3	0,0143
55	1,630	4226	78,2	0,0140.

Für verdünntere Lösungen von n Mol KJ im Liter untersuchten Kohlrausch und v. Steinwehr[47]) das Leitvermögen bei 18° (α der daraus berechnete Dissoziationsgrad):

n:	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005
$\varLambda$:	131,1	129,76	129,50	128,97	128,25	127,21	125,33
100 α:	100	99,0	98,8	98,4	97,8	97,0	95,6
n:	0,01	0,02	0,05	0,1	0,5	1,0	
$\varLambda$:	123,44	121,10	117,26	113,98	106,2	103,60	
100 α:	94,2	92,4	89,4	86,9	81,0	79,1.	

Ostwald[125]) ermittelte die Leitfähigkeit bei 25° für die Verdünnungen

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	137,0	140,8	144,3	147,1	148,8	150,0.

Den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zwischen 18 und 26° fand Kohlrausch[126]) für die $^1/_{100}$-normale Lösung zu 0,0219, Arrhenius[90]) zwischen 18 und 52° für die Normalitäten

	0,001	0,01	0,1	0,5
zu	0,0231	0,0225	0,0221	0,0207.

Aus der Zahl für die $^1/_{10}$-normale Lösung berechnet sich die Dissoziationswärme bei dieser Verdünnung zu + 0,307 Cal.

Die Überführungszahl des Anions bestimmte Bein[129]) bei 25° für die 0,05-normale Lösung zu 0,505. Hittorf[130]) hatte für die Konzentrationen 2 bis 0,7 normal den Wert 0,511, für die 0,035-normale Lösung bei 3° 0,492 erhalten.

Die Brechungsexponenten von KJ-Lösungen bei 18° hat Bender[169]) gemessen. Für die D-Linie ergaben sich die Zahlen:

c = g KJ/100 ccm Lsg.:	16,562	33,124	49,686
$(n - n_0)/c$:	0,001272	0,001257	0,001237.

Die spezifische Wärme der 4,4-prozentigen KJ-Lösung beträgt nach Thomsen[157]) bei 18° 0,950, die der 27,0-prozentigen zwischen 20 und 51° nach Marignac[158]) 0,7153. Für den Diffusionskoeffizienten fand Schuhmeister[132]) bei 10° für die Konzentrationen:

	0,6	1,9	5,4 Mol/Liter.
Diffusionskoeff.:	1,12	1,25	1,45 qcm/Tage.

(S. auch Öholm.[135]))

Die spezifische Zähigkeit der Normallösung von KJ bestimmte Arrhenius[170]) bei 17,6° zu 0,912, also kleiner als die reinen Wassers.

Nichtwäßrige Lösungen. Die Löslichkeit von Kaliumjodid in absolutem Alkohol beträgt nach Lobry de Bruyn[171]) bei 17° 1,86, bei 20,5° 1,75 g in 100 g Lösungsmittel. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von dem Wassergehalt des Alkohols geht aus folgenden von Gérardin[172]) bei 18° ausgeführten Messungen hervor (g in 100 g Lösungsmittel):

Proz. Alk.:	5,2	9,8	23	29	38	45	59	86	91
Lösl.:	130,5	119,4	100,1	89,9	76,9	66,4	48,2	11,4	6,2,

die Abhängigkeit von der Temperatur aus den Beobachtungen an Alkohol von 34,7 Proz.:

Temp.:	8	13	25	46	55	62°
Lösl.:	67,4	69,2	75,1	84,7	87,5	90,2 g.

Die Leitfähigkeit in wäßrig-alkoholischen Lösungen ist von Jones und Carroll[173]) untersucht worden, s. ferner Godlewski.[142])

In absolutem Methylalkohol fand Lobry de Bruyn[171]) bei 19,5° 16,5 g in 100 g Alkohol. Herz und Anders[140a]) untersuchten die Eigenschaften der gesättigten Lösungen von KJ in H_2O, CH_3OH und Methylalkohol-Wassergemischen bei 25°; sie fanden unter anderem:

Lösungsmittel:	Wasser:	absol. Methylalkohol:
Löslichkeit in 1 l:	1029,8 g	132,6 g
d_4^{25}:	1,7204	0,90187
Rel. Zähigk.:	1,193	0,872
$\varkappa \cdot 10^4$:	4812	368
Λ:	77,6	46,1.

S. ferner Mac Intosh[140b]) und Stenquist.[140c])

In absolutem Aceton erhielten Krug und Mc. Elroy[160]) bei 25° die Löslichkeit 2,93 g/100 g. Laszczynski[174]) beobachtete die folgenden Werte:

Temp.:	—2,5	+22	+56°
Lösl.:	3,08	2,38	1,21 g in 100 g Aceton.

In Pyridin ergab sich bei 10° 0,26, bei 119° 0,11 g. Die Leitfähigkeit in Acetonlösungen wurde von Dutoit und Levier[160]), in Pyridin von Levi und Voghera gemessen.[175]) Jones und Bingham[175a]) untersuchten Lösungen von KJ in verschiedenen Lösungsmittelgemengen auf ihre Leitfähigkeit und Viskosität.

Überhaupt ist Kaliumjodid durch besondere Löslichkeit in allen denkbaren Lösungsmitteln ausgezeichnet, wie namentlich Walden[176]) und Centnerszwer[177]) gezeigt haben. Von den vielen interessanten Ergebnissen dieser Arbeiten sei hier nur erwähnt, daß flüssiger Cyanwasserstoff, der eine größere Dielektrizitätskonstante als das Wasser besitzt, entsprechend der Nernst-Thomsenschen Hypothese dieses Lösungsmittel an ionisierender Wirkung noch weit übertrifft, so daß die Lösungen von Kaliumjodid in HCN etwa viermal so gut leiten als wäßrige. Auch aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen läßt sich auf weitgehende Dissoziation schließen (Lespieau[178])). Das gleiche gilt für Bernsteinsäurenitril (Bruni und Manuelli[179])).

Besonderes Interesse bieten ferner die Lösungen des Salzes in flüssigem Schwefeldioxyd. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen beträgt nach Walden[180]) bei 0°:

v:	15,3	24,3	36,9	42,0	108,9	134,3	197,6	314,8	456,7	592,1	760
Λ:	44,5	45,0	49,7	52,6	62,5	64,3	71,5	79,3	88,4	94,3	99,0.

Die Zahlen liegen niedriger als in wäßrigen Lösungen, nehmen jedoch merklich bei weitergehender Verdünnung zu.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Landsbergerschen Siedemethode lieferten etwa doppelte Molekulargröße. Dieser Befund steht in Gegensatz zu der großen Leitfähigkeit der Lösung, die nur durch weitgehende Dissoziation des Salzes in der Lösung erklärt werden kann. Hiernach wäre eher nur der halbe Wert der theoretischen Molekulargröße zu erwarten gewesen. Bei der Untersuchung der Gefrierpunkte dieser Lösungen stellte sich heraus, daß unterhalb 0° Kristalle einer Verbindung von der Zusammensetzung $KJ \cdot 4SO_2$ sich abscheiden. Sie bildet gelbe Würfel vom Schmelzpunkt 0,26°. Bei noch tieferer Temperatur werden Kristalle der Zusammensetzung $KJ \cdot 14SO_2$ als gelbes Pulver erhalten. Dagegen konnte die von Péchard[181]) beschriebene Verbindung $KJ \cdot SO_2$ nicht dargestellt werden. Die Dampfspannungskurven zeigten bei der betreffenden Konzentration keine Knickpunkte.

Wie Gefrierpunktsmessungen ergaben, sind dagegen in wäßrigen Lösungen von SO_2 und KJ die komplexen Verbindungen sehr weitgehend in die Komponenten zerfallen. Immerhin wird die Löslichkeit von SO_2 in Wasser durch Kaliumjodid, wie auch schon Fox[163]) beobachtet hatte, erhöht, so daß auch Komplexbildung vorhanden sein muß.

Auch in Acetamid ist Kaliumjodid, wie Bruni und Manuelli[182]) zeigten, löslich und, wie aus Gefrierpunktsbestimmungen hervorging, vollkommen dissoziiert. Die hierbei berechneten Molekulargewichte entsprachen, der Theorie folgend, der halben Molekulargröße. Für das Leitvermögen ergab sich ein Maximum bei einer Verdünnung von etwa 30 bis 40 Liter (Walker und

Johnson[148]). Für die Überführungszahl des Anions wurde der Wert 0,60, also ein höherer als in wäßriger Lösung gefunden.

Die Partialtension von n-Ammoniak in Jodkaliumlösungen wurde von Abegg und Riesenfeld[51]) bei 25° gemessen und ergab sich zu 13,45, 13,85, 14,28 und 14,88 mm für die an KJ 0,0-, 0,5-, 1- und 1,5-normale Lösung. Entsprechende Löslichkeitserniedrigungen fand Dawson durch Messung des Verteilungskoeffizienten für NH_3 zwischen Chloroform und wäßriger KJ-Lösung.[188])

Kaliumpolyjodide. Lösungen von Kaliumjodid vermögen Jod aufzunehmen unter Bildung komplexer Polyjodide, wobei Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung nicht wesentlich ansteigen, so daß anscheinend die Zahl der gelösten Molekeln und Ionen nicht vermehrt wird (Le Blanc u. Noyes[110]), Osaka[186])). Die dabei sich einstellenden Gleichgewichte sind durch Verteilung des freien Jods zwischen der wäßrigen KJ-Lösung und CS_2 von Jakowkin[186a]) und später von Dawson[188]) gemessen worden; danach beträgt die Zerfallskonstante des gelösten KJ_3 in J_2 und KJ bei 15° 0,00104, bei 25° 0,00139. Bei höheren Konzentrationen zeigen sich Anzeichen für jodreichere Polyjodide. Solche sind besonders in gewissen organischen Lösungsmitteln von J + KJ anzunehmen, und zwar in konzentrierten Lösungen in aromatischen Nitroderivaten wesentlich KJ_9 (Dawson u. Gawler[183])). Für Benzol fanden Abegg und Hamburger[184]) als feste Phase bei 25° die Verbindung KJ_7. Die Verbindung KJ_3 glaubte Johnson[185]) in festem Zustande erhalten zu haben. Jedoch existiert sie wenigstens bei 25° nicht, wie aus den Messungen von Abegg und Hamburger[184]) über den Joddissoziationsdruck der Polyjodide hervorgeht. Die früher als KJ_3 aufgefaßten Substanzen (s. z. B. Berthelot[187])) waren nur Gemische. Die rasche Einstellung der Gleichgewichte in wäßrigen Jod-Jodkaliumlösungen erlaubt solche in der Maßanalyse wie Lösungen von freiem Jod zu benutzen.

Kaliumcyanid, KCN, Mol.-Gew. 65,11, entsteht nach einer der beim Natriumcyanid angegebenen Methoden. Als Ausgangsmaterial dient meist Kaliumferrocyanid, das entweder für sich unter Luftabschluß oder mit Kaliumcarbonat und Kohle geglüht wird. Der Schmelze wird das Cyanid durch Auslaugen mit Wasser oder nicht zu starkem Alkohol entzogen. Sehr verbreitet ist die Darstellung durch Schmelzen von Kaliumferrocyanid mit metallischem Natrium; das so gewonnene technische „Cyankalium" enthält daher große Mengen von NaCN. Von Bedeutung sind ferner die Verfahren, die den Luftstickstoff für die Cyanidgewinnung nutzbar machen. Außer den früher erwähnten Darstellungsweisen (s. unter NaCN S. 242) sei hier das Verfahren von Caro und Frank[189]) erwähnt, nach welchem Kaliumcarbonat oder -carbid mit einem Gemisch von Wasserdampf und Stickstoff behandelt wird.

Das Kaliumcyanid findet vielseitige Verwendung namentlich zur Gewinnung von Edelmetallen, besonders des Goldes, das durch die Lösung des Salzes ausgelaugt wird. Hierbei bilden sich komplexe Verbindungen. Die Lösungen der Edelmetallsalze in Cyankalium, z. B. $KAg(CN)_2$ finden in der Galvanoplastik Anwendung. Auch in der Photographie wird von dem Lösungsvermögen des Cyankaliums für Silbersalze Gebrauch gemacht. In der Hitze wirkt das Salz stark reduzierend, indem es mit Leichtigkeit in Cyanat KCNO übergeht. Hierauf beruht seine Verwendung zu Lötrohrversuchen.

Kaliumcyanid kristallisiert in farblosen Würfeln, die nach Bödeker[190]) das spezifische Gewicht 1,52 besitzen. Die Bildungswärme aus den Elementen wurde von Thomsen[191]) zu 32,5, von Berthelot[192]) zu 30,1 Cal ermittelt. Bei der Neutralisation von wäßriger Blausäure mit Kalilauge werden nach Thomsen pro Mol 2,77, nach Berthelot 2,96 Cal entwickelt. Für die Lösungswärme fand Thomsen in 175 Molen Wasser —3,0, Berthelot bei 20° in 180 Molen H_2O —2,9 Cal. Die Löslichkeit steigt demnach mit der Temperatur an.

Hydrate des Salzes sind nicht bekannt. Der eutektische Punkt für Eis und KCN wird von Guthrie[193]) zu —33° angegeben. Für den Siedepunkt der gesättigten Lösung fand Griffiths[194]) 103,3° bei einem Gehalt von 122,2 g in 100 g Wasser.

Die Lösung reagiert infolge hydrolytischer Spaltung stark alkalisch und riecht nach Blausäure. Der Hydrolysengrad wurde von Shields[195]) durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat in KCN-Lösungen bei 24,2° bestimmt:

Mol KCN/lit:	0,9474	0,2348	0,0952	0,0238
Proz. Hydrolyse:	0,31	0,72	1,12	2,34.

In guter Übereinstimmung damit berechnete Walker[195a]) aus der Dissoziationskonstante der Blausäure den Hydrolysengrad der 0,1-normalen KCN-Lösung zu 0,96 Proz.

Gefrierpunktserniedrigungen wäßriger KCN-Lösungen hat u. a. Biltz[46]) gemessen:

g/100 g H_2O:	0,190	1,160	5,565
Gefrierp.:	—0,103	—0,601	—2,775°
Mol/1000 g H_2O:	0,0291	0,1780	0,8537
ber. mol. Depression:	3,5	3,38	3,25°.

Für die Dichte bei 15°, das Leitvermögen und dessen Temperaturkoeffizienten a gibt Kohlrausch[44]) die folgenden Werte:

Proz. KCN	d_4^{15}	$10^4 \cdot \varkappa_{15}$	Λ	a
3,25	1,0154	527	104,2	0,0207
6,5	1,0316	1026	99,7	0,0193.

Die Löslichkeit von KCN in absolutem Äthylalkohol bei 19,5° bestimmte Lobry de Bruyn[139]) zu 0,88, in Methylalkohol zu 4,91 g in 100 g.

Die n-Ammoniaktension fanden Abegg und Riesenfeld[51]) bei 25° in Lösungen von 0,0, 0,5, 1 und 1,5 Mol/lit KCN zu 13,45, 14,55, 15,70 und 16,86 mm.

Über Verhalten in Aceton und Pyridin s. Levi und Voghera.[175])

Kaliumrhodanid, KCNS, Mol.-Gew. 97,18, entsteht beim Schmelzen von Kaliumcyanid mit Schwefel oder aus Kaliumferrocyanid, Kaliumcarbonat und Schwefel. Es bildet farblose zerfließliche Kristalle vom spezifischen Gewicht 1,886 (Bödeker[190])), die bei 161,2° schmelzen (Pohl[196])). Paternò und Mazzucchelli[196a]) geben den Schmelzpunkt zu 172,3° an. Die farblose Masse des geschmolzenen Salzes färbt sich bei 430° blau. Beim Abkühlen tritt wieder Entfärbung ein. Eine solche Blaufärbung beim Erhitzen hat in einer besonderen Dissoziation von Alkalipolysulfiden ihren Grund. Diese entstehen beim Erwärmen von Rhodankalium neben Sulfat. Auch die eutektischen Punkte in Mischungen des Rhodanids mit einer Reihe anderer Kaliumsalze haben Paternò und Mazzucchelli untersucht.

Die Bildungswärme aus den Elementen bestimmte Joannis[197]) zu 50,5 Cal, die Lösungswärme in 200 Molen Wasser bei 13⁰ zu —6,1 Cal.

Die Löslichkeit von KCNS fand Rüdorff[198]) bei 0⁰ zu 177,2, bei 20⁰ zu 217, Foote[199]) bei 25⁰ zu 239 g in 100 g H_2O. Aus den Angaben Tammanns[45]) über die Tensionsverminderung des Wassers durch gelöstes KCNS bei 100⁰ seien die folgenden herausgegriffen:

g/100 g H_2O:	7,51	26,47	75,66	115,68	140,69	261,55
mm:	17,2	68,9	196,8	280,6	321,3	452,1.

Für die Schmelzpunktsdepressionen wäßriger KCNS-Lösungen fand Biltz[46]):

g/100 g H_2O:	0,5713	2,341	4,301	8,272
Gefrierp.:	—0,205	—0,803	—1,447	—2,686⁰
Mol/1000 g H_2O:	0,0588	0,2407	0,4423	0,8506
ber. mol. Depression:	3,5	3,34	3,27	3,16⁰.

Die Dissoziationsgrade α der Lösungen lassen sich auf Grund der Angaben von Kohlrausch und v. Steinwehr[47]) über das elektrische Leitvermögen bei 18⁰ berechnen:

n:	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005
Λ:	121,30	120,22	120,02	119,38	118,64	117,65	115,81
100 α:	100	99,1	98,9	98,4	97,8	97,0	95,5

n:	0,01	0,02	0,05	0,1	0,5	1
Λ:	113,95	111,59	107,74	104,28	95,69	91,61
100 α:	93,9	92,0	88,8	86,0	78,9	75,5.

Das Verhalten von Rhodankalium in flüssigem Schwefeldioxyd hat Walden[162]) untersucht. Die Bestimmung der Leitfähigkeit bei 0⁰ ergab:

v:	10,4	22,2	36,3	53,9	73,0
Λ:	17,4	17,8	19,2	20,9	22,9.

In Wasser von 0⁰ wurden die folgenden Werte gefunden:

v:	16	32	64	128
Λ:	64,40	66,36	68,03	69,42.

Das Salz ist also in wäßriger Lösung beträchtlich stärker ionisiert als in SO_2. Immerhin findet nach dem Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung auch in letzterem Falle merkliche Dissoziation statt. Hiermit ist wiederum die Tatsache nicht in Übereinstimmung zu bringen, daß das Molekulargewicht in Schwefeldioxyd nach der Siedemethode Werte ergibt, die höher liegen, als der doppelten Molekulargröße entspricht. Es muß danach gleichzeitig in sehr hohem Maße Assoziation in diesem Lösungsmittel stattfinden. Die Erhöhung der Löslichkeit von Schwefeldioxyd in wäßrigen Lösungen des Salzes deutet auf die Existenz einer Verbindung der beiden Komponenten hin (Fox[163]), Walden und Centnerszwer[180])).

Die n-Ammoniaktension ergibt sich nach Abegg und Riesenfeld[51]) in KCNS-Lösungen von

	0,0	0,5	1	1,5 Mol/lit
zu	13,45	14,45	15,50	16,54 mm bei 25⁰.

Nach Laszczynski[174]) beträgt die Löslichkeit in Aceton bei 22⁰: 20,8, bei 58⁰ 20,4 g, in Äthylacetat bei 0⁰ 0,44, bei 79⁰ 0,2; in Amylalkohol bei

13	65	100	133,5⁰
0,18	1,34	2,14	3,15 g,

in Pyridin bei

0	20	58	97	115°
6,75	6,15	4,97	3,88	3,21 g KCNS in 100 g Lösungsmittel;

s. auch Levi und Voghera.[175]) Jones und Veazey[175b]) untersuchten Leitfähigkeit und Viskosität von Lösungen von KCNS in Lösungsmittelgemengen; sie stellten auch fest, daß KCNS zu den Salzen gehört, die die innere Reibung des Wassers verringern.

Kaliumhydroxyd, KOH, Mol.-Gew. 56,10, bildet sich in gleicher Weise wie Natriumhydroxyd. Es wird im großen also vornehmlich durch Elektrolyse von Kaliumchlorid oder aus Kaliumcarbonat und Kalk in wäßriger Lösung gewonnen und daraus durch Eindampfen in fester Form dargestellt. Auch aus Kaliumsulfat wird es mittels Baryt oder besser Kalk erhalten. Herold[200]) hat die Gleichgewichte in diesem System eingehend studiert und durch den Vergleich der Reaktionsisothermen für verschiedene Wärmegrade gefunden, daß die Ausbeuten bei 0° am besten werden, Erwärmen daher zu vermeiden ist. Man arbeitet vorteilhaft in nicht zu verdünnter Lösung und hält daher die Lösung stets an Kaliumsulfat gesättigt, damit der entstehende Gips oder Syngenit (Kalium-Calciumsulfat) ausfällt. Letzterer muß sodann von neuem durch Wasser zersetzt werden. Die Lösung wird schließlich zur Kristallisation des überschüssigen Kaliumsulfats eingeengt, das Hydroxyd bleibt in Lösung.

Für die Gewinnung des kristallisierten Hydroxyds oder seiner Hydrate aus der Lösung ist nach einem Patent des Salzbergwerkes Neustaßfurt[200a]) die Konzentration der Mutterlauge im Augenblick der Abtrennung der Kristalle maßgebend: aus Lösungen von über 85 Proz. KOH scheidet sich beim Erkalten wasserfreies KOH aus, zwischen 85 Proz. und 58 Proz. dagegen $KOH \cdot H_2O$, bei weiterer Verarmung der Lauge ein Gemisch von Mono- und Dihydrat.

Das feste Hydroxyd bildet eine weiße, häufig strahlige Masse vom spezifischen Gewicht 2,044 (Filhol[201])); das Monohydrat besitzt nach Gerlach[202]) die Dichte 1,987. In seinen Eigenschaften gleicht es völlig dem Natriumhydroxyd. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Thomsen[203]) 103,2, nach Berthelot[204]) 104,6 Cal; die Lösungswärme in 250 Molen Wasser bestimmte Thomsen[205]) zu + 13,3 Cal. Berthelot[206]) fand bei Anwendung von 260 Molen Wasser bei 11,4° + 12,46, für das Dihydrat in 170 Molen H_2O — 0,03 Cal.[204]) Zur Bestimmung der Verdünnungswärme der Lösungen ging Thomsen[207]) von einer Lösung aus, welche die Zusammensetzung $KOH + 3\,H_2O$ besaß. Beim Hinzufügen von

	2	4	6	17	47	97	197 Mol H_2O
wurden	1,5	2,1	2,36	2,7	2,74	2,75	2,75 Cal entwickelt.

Die Bildungswärme von verdünnter Kalilauge aus metallischem Kalium und Wasser beträgt nach Rengade[207a]) 46,4 Cal.

Wäßrige Lösungen. Hydrate. Von Hydraten des Kaliumhydroxyds sind das Tetra-, Di- und Monohydrat durch die Untersuchungen Pickerings[208]) sichergestellt. Die Schmelzpunkte dieser drei Verbindungen liegen annähernd bei — 32,7, + 35,5 und 143°. Gleichgewicht zwischen Tetra- und Dihydrat besteht bei etwa — 33° bei einem Gehalte der Lösung von etwa 80 g KOH auf 100 g H_2O. Der Umwandlungspunkt von Di- in Monohydrat liegt bei 32,5°, wobei die Lösung etwa 135 g KOH in 100 g H_2O enthält. Ferner werden folgende Werte der Löslichkeiten angegeben (g KOH/100 g H_2O):

Temp.:	—36,2	—23,2	0	10	20	30	50	100	125°
Lösl.:	67,5	85	97	103	112	126	140	178	213
Bodenkörp.:	4-Hydrat	2-Hydrat					1-Hydrat.		

Für die Dichte von Kalilauge seien aus den umfangreichen Untersuchungen Pickerings die folgenden Werte angeführt:

Proz.:	1	5	10	15	20	25
d_4^{15}:	1,0083	1,0452	1,0918	1,1396	1,1884	1,2387
Proz.:	30	35	40	45	50	52
d_4^{15}:	1,2905	1,3440	1,3991	1,4558	1,5143	1,5382.

Für die Tension der wäßrigen Lösungen bei 0° erhielt Dieterici[102]):

g:	5,572	10,86	18,10	27,14	40,40	66,86	107,2	174,9
mm:	4,489	4,356	4,196	3,898	3,470	2,593	1,547	0,638.

Smits[106]) gibt die folgenden Tensionsverminderungen von 100 g Wasser durch gelöstes KOH bei 0° an:

g:	0,5608	0,9336	1,878	2,378	6,687	14,593
mm:	0,01399	0,02321	0,04986	0,06454	0,19505	0,48440.

Bei 100° beobachtete Tammann[45]) folgende Tensionserniedrigungen von 100 g Wasser durch gelöstes KOH (Auszug):

g:	2,47	6,25	9,93	14,69	21,28	42,79	59,18	74,33
mm:	13,1	34,0	55,5	84,1	130,5	294,2	406,5	487,3.

Die Siedetemperaturen von Kalilauge liegen nach Gerlach[104]) bei

Temp.:	105	110	120	140	160	180	200	220°
Konz.:	20,5	34,5	57,5	92,5	121,7	152,6	185	219,8
Temp.:	240	260	280	300	320	340°		
Konz.:	263,1	312,5	375	444,4	526,3	623,6 g/100 g H_2O.		

Die Gefrierpunktsdepressionen sind von einer Reihe von Forschern bestimmt worden. Die folgenden Werte sind den Daten von Hausrath[209]) und Loomis[210]) entnommen (c = g KOH/100 g H_2O; C = Mol/1000 g H_2O; t = Gefrierp.; Δ = ber. mol. Depr.):

c:	0,01976	0,04325	0,1124	0,2811	0,5623	1,1251
t:	—0,01268	—0,02768	—0,0689	—0,1719	—0,3426	—0,6860°
C:	0,00352	0,00770	0,02002	0,05006	0,1001	0,2003
Δ:	3,60	3,59	3,44	3,43	3,42	3,424°
	Hausrath.		Loomis.			

Aus den Messungen von Jones[211]) seien die folgenden Werte mit den daraus berechneten Dissoziationsgraden α angeführt (c′ = g/100 ccm Lsg.; C′ = Mol/lit):

c′:	0,0060	0,0299	0,0600	0,2905	0,6223
t:	—0,0040	—0,0198	—0,0388	—0,1850	—0,3820°
C′:	0,00107	0,00533	0,0107	0,0517	0,1109
Δ:	3,742	3,717	3,630	3,576	3,445
α:	0,980	0,967	0,920	0,892	0,823.

Für die Dichte wäßriger Kalilaugen vom Prozentgehalt P (= C Mol/lit), ihre spezifische ($\varkappa$) und äquivalente (Λ) Leitfähigkeit bei 15° und deren Temperaturkoeffizienten a gibt Kohlrausch[44]) die Zusammenstellung:

P	C	d^{15}_4	$10^4 \cdot \varkappa_{15}$	Λ	a
4,2	0,777	1,0382	1464	188,4	0,0187
8,4	1,612	1,0776	2723	168,9	0,0186
16,8	3,467	1,1588	4558	131,5	0,0193
25,2	5,583	1,2439	5403	96,8	0,0209
33,6	7,978	1,3332	5221	65 4	0,0235
42,0	10,695	1,4298	4212	39,4	0,0283.

Die Überführungszahlen des Anions bestimmte Kuschel[212]) bei 25° für die Normalitäten 0,80, 0,19 und 0,10 zu 0,739, 0,730 und 0,742. In konzentrierteren Lösungen sind die Zahlen nach Messungen von Nordström[212a]) größer.

Den Brechungsexponenten einer Kalilauge von der Dichte $d^{11}_4 = 1,416$ hat Fraunhofer[213]) bei 11° für die D-Linie zu 1,40281 bestimmt. S. ferner Briner.[213a])

Die spezifische Wärme von Kalilauge fand Thomsen[157]) bei 18° für eine Konzentration von 1,5 Proz. zu 0,975, für 9,4 Proz. zu 0,876. Hammerl[214]) gibt für die Prozentgehalte 8,1 21,6 39,0
die Werte 0,900 0,807 0,697 an.

Die Diffusionskoeffizienten der wäßrigen Lösungen betragen nach Arrhenius[215]) bei 12° für die Konzentrationen:

Konz.:	3,0	0,98	0,75	0,49	0,375 Mol/Liter
Diff.-Koeff.:	1,89	1,72	1,72	1,70	1,70 qcm/Tage.

Thovert[133]) erhielt bei 13,5° die Zahlen:

Konz.:	3,9	0,9	0,1	0,02 Mol/Liter
Diff.-Koeff.:	2,43	1,86	1,72	1,68 qcm/Tage

(siehe auch Öholm[135])).

Die spezifische Zähigkeit von Kalilauge hat Kanitz[216]) bei 25° für die folgenden Normalitäten gemessen.

n:	1/1	1/2	1/4	1/8
Zähigkeit:	1,1294	1,0637	1,0313	1,0130.

Für höhere Konzentrationen liegen Angaben von Winther[217]) vor.

Die n-Ammoniaktension beträgt nach Abegg und Riesenfeld[51]) bei 25° in der 0,0-, 0,5-, 1- und 1,5-normalen Lösung von KOH 13,45, 15,80 18,80 und 22,19 mm.

Die wäßrige Lösung des Kaliumhydroxyds stellt den Typus einer starken Base dar. In der Tat ist sie von den leichter zugänglichen Substanzen diejenige, welche in Lösung die meisten OH'-Ionen liefert. Das Maximum der OH'-Konzentration liegt, wie aus den Werten der spezifischen Leitfähigkeit nach den Versuchen von Kohlrausch[44]) folgt, etwa bei 6,7 Mol KOH im Liter. Bei höheren Konzentrationen übertrifft der Rückgang der Dissoziation die Zunahme des Gesamtgehalts, so daß der OH'-Gehalt wieder sinkt. Der OH'-Ionengehalt der 6,7-normalen Kalilauge berechnet sich zu 2,3 Mol/lit, der H·-Gehalt also zu etwa $5 \cdot 10^{-15}$ (Friedenthal[218])). Das Kaliumhydroxyd wird in dieser Richtung nur von den Hydroxyden der noch elektropositiveren Alkalimetalle Rubidium und Cäsium übertroffen.

Die Zersetzungsspannung der 2-normalen Kalilauge wurde von Hostelet[220]) zu 1,70 Volt ermittelt.

Kaliumoxyd, K_2O. Während früher als Kaliummonoxyd angesprochene Präparate[221, 222]) nur als Gemenge oder wenigstens nicht als reine Verbindung[222a]) aufzufassen sind, hat neuerdings Rengade[221a]) chemisch reines Kaliummonoxyd durch unvollständige Oxydation des Metalls in absolut

trockenem Sauerstoff von geringem Druck und Verdampfen des überschüssigen Metalls im Vakuum in gelblich weißen, bei 250° zitronengelben Kriställchen vom spezifischen Gewicht 2,32 bei 0° erhalten. Beim Erwärmen im Vakuum auf 400° findet Zersetzung statt. Mit Wasser verbindet es sich unter Erglühen und Zischen, wobei für 1 Mol K_2O 75,0 Cal entwickelt werden. Die Bildungswärme berechnet sich daraus zu 86,8 Cal.[207a])

Kaliumsuperoxyde sind sehr häufig dargestellt und beschrieben worden.[223]) Beim Verbrennen des Metalls an der Luft bildet sich vornehmlich K_2O_4. Das Tetroxyd stellt eine gelbe Masse dar, die sich in Wasser unter Bildung von Kalilauge, Wasserstoffperoxyd und Sauerstoff löst. Joannis[224]) erhielt durch Einleiten von Sauerstoff in die Lösung von metallischem Kalium in flüssigem Ammoniak bei —50°, je nach der Dauer des Einleitens, verschieden gefärbte Niederschläge (weiß, ziegelrot, chromgelb), die er als die Verbindungen K_2O_2, K_2O_3 und K_2O_4 anspricht.

Kaliumsulfid, K_2S, entsteht durch direkte Vereinigung der beiden Elemente bei schwachem Erwärmen oder nach Hugot[225]) beim Eintragen von Schwefel in eine Lösung von überschüssigem Kalium in flüssigem Ammoniak. Auch durch Reduktion von Kaliumsulfat mit Wasserstoff oder Kohle kann es dargestellt werden; ferner durch Vermischen von gleichen Teilen KOH und KSH, das durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten wird; aus der so erhaltenen Lösung scheidet sich das Sulfid beim Abdampfen im Vakuum bei niedriger Temperatur als Pentahydrat ab (Schöne[226])). Außer diesem sind ein Dihydrat und ein 12-Hydrat beschrieben worden (Schöne, Bloxam[227]), Sabatier[228])). In einem Strome trockenen Wasserstoffs können die Hydrate entwässert werden.

Das spezifische Gewicht des anhydrischen Sulfids beträgt nach Filhol[201]) 2,13. Die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen beträgt nach Sabatier[228]) 103,5 Cal, die Lösungswärme für das anhydrische Salz in 732 Molen Wasser bei 18° + 10,0, für das Dihydrat bei 17,6° + 3,8, für das Pentahydrat bei 16° — 5,2 Cal. Nur die Löslichkeit des Pentahydrats steigt sonach mit der Temperatur an. Die Hydratationswärme bei der Bildung des Pentahydrats aus dem Anhydrid berechnet sich zu 15,2 Cal.

Die wäßrige Lösung reagiert infolge weitgehender hydrolytischer Spaltung zu KSH + KOH stark alkalisch. In verdünnten Lösungen ist die Hydrolyse praktisch vollständig. Dementsprechend fand Thomsen[229]) bei hinreichender Verdünnung beim Zusammengießen von äquivalenten Lösungen von KSH und KOH überhaupt keine Wärmetönung. Bei höheren Konzentrationen tritt freilich in dem Maße, in dem undissoziiertes K_2S entsteht, Wärmeentwicklung auf.

Für die Dichte und die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen macht Bock[230]) die folgenden Angaben (a = Temp.-Koeff. des Leitvermögens):

Proz.	Mol/lit	d^{18}_4	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	Λ	a
3,18	0,605	1,0265	845	139,7	0,0193
4,98	0,941	1,0405	1284	136,5	0,0191
9,93	1,948	1,0829	2343	120,3	0,0189
15,06	3,081	1,1285	3334	108,2	0,0189
19,96	4,247	1,1738	4020	94,7	0,0192
24,64	5,444	1,2186	4401	80,8	0,0201
29,97	6,889	1,2672	4563	66,2	0,0204
38,08	9,319	1,3501	4106	44,1	0,0236
47,26	12,504	1,4596	2579	20,6	0,0324.

Auch die anomale Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration deutet auf eine weitgehende Spaltung in der Lösung hin.

Lösungen von **Kaliumhydrosulfid,** KSH, entstehen, wie erwähnt, beim Sättigen von Kalilauge mit H_2S. Hierbei hängt der Überschuß des aufgenommenen Schwefelwasserstoffs von der ursprünglichen Konzentration der Kalilauge ab, und zwar steigt die Aufnahmefähigkeit mit der Verdünnung (Biltz und Wilke-Dörfurt[231])). Die Löslichkeitsbeeinflussung dürfte nur auf die Änderung des Lösungsmittels zurückzuführen sein, also derjenigen durch indifferente Stoffe nach Rothmund[232]) u. a. entsprechen, da der Schwefelwasserstoff zu wenig dissoziiert ist, um etwa durch das entstehende gleichionige Hydrosulfid in seiner Löslichkeit merklich beeinflußt zu werden.

In fester Form kann die Verbindung aus dieser Lösung durch Verdunsten im Vakuum erhalten werden. Sie enthält dann eine geringe Menge Kristallwasser, das erst bei 200° entweicht. Schöne[226]) schreibt diesem Hydrat die Formel eines $^1/_4$-Hydrats zu, Bloxam[227]) die eines $^1/_2$-Hydrats $2KHS \cdot H_2O$.

Beim Entwässern im H_2-Strome bleibt KHS zurück, das bei 455° schmilzt und ebenso wie K_2S bei 560° noch beständig ist. Wasserfreies Kaliumhydrosulfid kann auch durch Einwirkung von H_2S auf metallisches, in Äther befindliches Kalium gewonnen werden.[227]) Es bildet ein kristallinisches, an der Luft sehr zerfließliches Pulver.

Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Sabatier[228]) 64,0, nach Thomsen[233]) für die Bildung in wäßriger Lösung 65,1 Cal. Die Lösungswärme in 154—1658 Molen Wasser bei 17° wurde von Sabatier zu 0,77, die des $^1/_4$-Hydrats bei 16° zu + 0,6 Cal ermittelt.

Für die Dichte und Leitfähigkeit der Lösungen fand Bock[230]) (a = Temp.-Koeff. des Leitvermögens):

Proz.	Mol/lit	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	a
4,09	0,579	1,0232	535	0,0219
7,86	1,138	1,0456	1039	0,0207
15,08	2,274	1,0889	1928	0,0191
33,43	5,780	1,2124	3749	0,0178
39,22	6,748	1,2428	3982	0,0178
51,22	9,381	1,3226	4003	0,0189.

Für die **Polysulfide** des Kaliums gelten im allgemeinen die bei den Polysulfiden des Natriums erörterten Verhältnisse. Das Trisulfid, K_2S_3, entsteht nach Hugot[225]) beim Behandeln von Kalium in flüssigem Ammoniak mit überschüssigem Schwefel. Das Tetrasulfid, das ebenso wie beim Natrium die stabilste Form der Reihe darstellt, bildet sich z. B. aus dem Pentasulfid, das durch Schmelzen von 1 Teil Kaliumcarbonat mit 2 Teilen Schwefel neben Sulfat erhältlich ist, durch Einleiten von H_2S in die Schmelze. Unter S- und H_2O-Abscheidung tritt Bildung des Tetrasulfids ein. Nach Schöne[226]) wird dieses direkt neben Sulfat gewonnen, wenn man das Gemisch von Carbonat und Schwefel im CO_2-Strom auf etwa 800° erwärmt. Aus der wäßrigen Lösung wird es durch Alkohol als Oktohydrat abgeschieden. Außerdem ist von dem Tetrasulfid noch ein Tri- und ein $^1/_2$-Hydrat beschrieben, die durch Wasserentziehung aus dem 8-Hydrat entstehen. Aus Kaliumcarbonat und überschüssigem Schwefel bei nicht zu hoher Temperatur wurde das Pentasulfid gewonnen. Beim Erhitzen auf 250° im geschlossenen Gefäß entsteht daneben Thiosulfat. Das Gemisch der beiden Verbindungen bildet eine Form der

Schwefelleber. Bei höheren Wärmegraden entstehen Gemische von Sulfat und Polysulfiden. Durch Behandeln von Kaliumhydrosulfidlösung mit Schwefel erhielt Bloxam[227]) eine Reihe von Polysulfiden, die er als K_4S_6, K_4S_7, K_4S_8, K_4S_9, K_4S_{10} mit verschiedenem Wassergehalt auffaßt, ohne daß ihre Individualität sichergestellt wäre.

Die Bildungswärme des Tetrasulfids aus den Elementen beträgt nach Sabatier[228]) 116,6 Cal, die Lösungswärme in 600 Molen Wasser bei 10° für die anhydrische Verbindung +1,4 Cal.

Durch Einwirkung von Selen auf Kalium in flüssigem Ammoniak erhielt Hugot[234]) bei Überschuß des Metalls die Verbindung K_2Se, **Kaliummonoselenid,** bei Überschuß von Selen das **Tetraselenid,** K_2Se_4, bei der Einwirkung von Tellur in analoger Weise die **Telluride** K_2Te und K_2Te_3.[225]) Die Substanzen ähneln in jeder Weise den entsprechenden Natriumverbindungen. Durch Einleiten von Selenwasserstoff in verschieden konzentrierte Kaliumcarbonatlösungen erhielt Fabre[235]) eine ganze Reihe von Hydraten des Monoselenids, während Clever und Muthmann[236]) ein Triselenid beschrieben. Auch das Hydroselenid, KSeH, ist von Fabre dargestellt werden.

Die Bildungswärme des Monoselenids aus den Elementen beträgt nach Fabre 79,4 Cal, seine Lösungswärme und die seiner Hydrate

Substanz:	K_2Se	$K_2Se \cdot 9H_2O$	$K_2Se \cdot 14H_2O$	$K_2Se \cdot 19H_2O$
Mole Wasser:	1762—1965	921—4844	2145—5914	—
Temperatur:	13°	14°	13°	14°
Lösungswärme:	+ 8,5	— 19,2	— 20,4	— 29,3 Cal.

Hieraus berechnet sich die Hydratationswärme bei der Bildung des 19-Hydrats zu 37,8 Cal.

Ein **Kaliumnitrid,** K_3N, ist von Gay-Lussac und Thénard[237]) sowie von Davy[238]) durch Erhitzen von Kaliumamid unter Luftabschluß erhalten worden, jedoch gelang es in neuerer Zeit Titherley[239]) nicht, die Substanz zu isolieren.

Das **Kaliumazid,** KN_3, bildet sich bei der Neutralisation von Stickstoffwasserstoffsäure mit Kalilauge. Es scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in stark doppelbrechenden Kristallen ab, die in Wasser unter Wärmeabsorption sich lösen. Die Lösung reagiert infolge geringer Hydrolyse schwach alkalisch. Die Löslichkeit beträgt bei 10° 46,5, bei 15,5° 48,9 und bei 17° 49,6 g in 100 g H_2O. In absolutem Alkohol lösen sich bei 16° 0,1375 g auf 100 g des Lösungsmittels.[240])

Kaliumamid, KNH_2, kann durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes schwach erhitztes Kalium dargestellt werden. Es bildet in reinem Zustande eine weiße Masse, die bei 270° schmilzt und im lebhaften Wasserstoffstrom bei 400—500° destilliert werden kann. Mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Ammoniak.

Die Verbindung kann ferner in reinem Zustande durch Einwirkung von Kaliumhydrür auf flüssiges Ammoniak gewonnen werden (Ruff und Geisel[241])). Die Reaktion tritt schon beim Schmelzpunkte des NH_3 ein. Eine Verbindung „Kalium-Ammonium" existiert nicht (s. bei Natriumammonium S. 253)). Die Löslichkeit von Kalium in flüssigem Ammoniak wurde von Ruff und Geisel gemessen; 1 Gramm-Atom K löst sich

bei	0°	—50°	—100°	
in	4,74	4,79	4,82	Molen Ammoniak.

Ein **Kaliumphosphid** von der Formel KP_5 erhielt Hugot[242]) bei der Behandlung der Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak mit rotem Phosphor. Die beim Verdampfen des Lösungsmittels bei 0° abgeschiedene Substanz kann durch Erhitzen auf 180° von Ammoniak befreit werden. Durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in die Lösung des K in NH_3 konnte Joannis[243]) das **Kaliumhydrophosphid,** KH_2P, gewinnen, weiße Kristalle, die beim Erwärmen Trikaliumphosphid, K_3P, liefern und sich an feuchter Luft unter Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzen.

Für das **Acetylenkalium** und das **Kaliumcarbid** gelten die beim Natrium angegebenen Beziehungen und Bildungsweisen (S. 254/255).

Lösungen des **Kaliumhypochlorits,** KOCl, können entweder durch Elektrolyse von Kaliumchlorid unter den bei NaOCl (S. 255) beschriebenen Bedingungen oder durch Einleiten von Chlor in Kalilauge oder Umsetzung von Chlorkalk mit Kaliumsalzen gewonnen werden. Auch bei der Einwirkung von Wechselstrom auf Kaliumchloridlösung kann etwas Hypochlorit entstehen (Coppadoro[244])). Die Bildungswärme der Verbindung in wäßriger Lösung beträgt nach Berthelot[245]) 84,35, nach Thomsen[203]) 88,0 Cal. Die wäßrige Lösung wurde früher als Bleichmittel benutzt (eau de Javelle).

Kaliumchlorat, $KClO_3$, M.-G. 122,56, entsteht auf gleiche Weise wie beim Natriumchlorat ausgeführt (S. 257), wird also vornehmlich durch Elektrolyse von Kaliumchlorid gewonnen (s. z. B. Wallach[246])). Auch durch Umsetzung von Kaliumchlorid mit dem beim Einleiten von Chlor in Kalk gebildeten Calciumchlorat ist es infolge seines kleinen Löslichkeitsprodukts erhältlich.

Das Salz bildet monokline Kristalle[247]) von der Dichte 2,344 bei 17° (Retgers[248])). Clarke[60]) gibt im Mittel den Wert 2,331 an. Über den Isomorphismus mit Kaliumnitrat siehe Herbette[249]). Der Schmelzpunkt liegt nach Carnelley[250]) bei 372°, nach Le Chatelier[251]) bei 370°. Die elektrische Leitfähigkeit von 1 ccm der Substanz hat Foussereau[252]) gemessen:

Temp.:	145°	200°	300°	352°	359° (geschm.)
Leitf.:	$0{,}268 \cdot 10^{-12}$	$0{,}318 \cdot 10^{-10}$	$0{,}179 \cdot 10^{-6}$	$0{,}125 \cdot 10^{-4}$	0,238 rez. Ohm

Die spezifische Wärme des kristallisierten Salzes hat Kopp[74]) zwischen 16 und 49° zu 0,194 gefunden, Regnault[75]) zwischen 16 und 98° zu 0,2096. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Thomsen[253]) 95,8, nach Berthelot[254]) 93,8 Cal. Für die Lösungswärme in 400 Molen Wasser fand Thomsen —10,04, Berthelot[255]) bei 10° in 200—400 Molen Wasser — 9,95 Cal. Dementsprechend steigt die Löslichkeit des Salzes in Wasser mit der Temperatur erheblich an.

In der folgenden Tabelle sind die von Meyerhoffer[256]) nach den Angaben von Gay-Lussac[257]) und Tilden und Shenstone[258]) interpolierten Werte für die Löslichkeit (g $KClO_3$ in 100 g Wasser) wiedergegeben:

Temp.:	0	10	20	30	40	50	60	70°
Lösl.:	3,3	5,0	7,1	10,1	14,5	19,7	26,0	32,5

Temp.:	80	90	100	120	136	160	190°
Lösl.:	39,6	47,5	56,0	73,3	99	148	183.

Für die Siedetemperaturen der Lösungen fand Gerlach[104]):

Temp.:	100,5	101	101,5	102	102,5	103	103,5	104	104,4°
Proz.:	6,5	13,2	20,2	27,8	35,8	44,6	53,4	62,2	69 2.

Die Dichte der Lösungen fand Kremers[98]) bei 19,5° für den Prozentgehalt 4,87 = 1,0311, für 5,88 = 1,0377. Fouqué[99]) erhielt bei 0° für die Konzentration 0,65 Proz. den Wert 1,0038, für 3,37 Proz. 1,0203.

Tammann[45]) hat die Dampfspannungserniedrigung des Wassers bei 100° durch gelöstes $KClO_3$ gemessen:

g/100 g H_2O:	3,92	10,33	15,84	19,67	30,65	37,67	50,60
mm:	7,0	18,1	28,0	35,1	51,6	63,1	82,4.

Auch für andere Temperaturen und Konzentrationen wurden Messungen durchgeführt.

Gefrierpunktsmessungen verdünnter Kaliumchloratlösungen sind sehr genau von Jahn[119a]) ausgeführt worden. Die Gefrierpunktserniedrigungen t der Lösungen von N Mol $KClO_3$ in 1000 g H_2O werden für N = 0,13 bis 0,026 durch die Formel ausgedrückt: $t = 3{,}5690\ N - 2{,}3067\ N^2$. In den verdünntesten Lösungen (bis N = 0,01 gemessen) gehorchen die aus den Depressionen berechneten Dissoziationsgrade dem Massenwirkungsgesetz.

Die Siedepunktserhöhungen t der Lösungen von c g $KClO_3$ in 100 g H_2O (= C Mol in 1000 g H_2O) hat Kahlenberg[107]) untersucht. Im Gegensatz zu den Halogeniden des Kaliums verhält sich das Chlorat normal, d. h. die molare Siedepunktserhöhung Δ nimmt mit steigender Konzentration ab:

c:	8,121	17,116	35,42	48,92
t:	0,05°	1,31°	2,49°	3,43°
C:	0,662	1,396	2,89	3,98
Δ:	1,0°	0,94°	0,86°	0,85°.

Für die Dichte und die elektrische Leitfähigkeit der 5 prozentigen Lösung gibt Kohlrausch[44]) bei 15° die folgenden Werte an (a = Temp.-Koeffiz.):

d_4^{15}	$10^4 \cdot \varkappa$	Λ	a
1,0316	367	87,2	0,0211.

Zur Berechnung der Dissoziationsgrade α aus dem Leitvermögen können die Beobachtungen von Kohlrausch und von Steinwehr[47]) bei 18° dienen:

Mol/lit:	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005
Λ:	119,70	118,63	118,35	117,68	116,92	115,84	113,84
100 α:	100	99,1	98,9	98,3	97,7	96,8	95,1

Mol/lit:	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
Λ:	111,64	108,81	103,74	99,19	93,73	85,28
100 α:	93,3	90,9	86,7	82,9	78,3	71,3.

Für das Leitvermögen bei 25° fanden Ostwald[125]) und Walden[48]):

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	122,9	127,0	130,3	133,1	135,2	135,6 (Ostwald)
Λ:	123,9	127,9	130,7	133,3	134,7	136,0 (Walden).

Die Überführungszahl des Anions ergibt sich aus Versuchen Hittorfs[130]) für die 0,3-normale Lösung zu 0,445, für die 0,07-normale Lösung zu 0,462.

Für die Löslichkeit von $KClO_3$ in Wasser-Äthylalkohol-Gemischen erhielt Gérardin[140]) die folgenden Zahlen (g in 100 g Lösungsmittel):

Proz. Alkohol:	5,2	5,2	5,2	15,4	15,4	15,4
Temperatur:	13	21	50	14	38	65°
Löslichkeit:	4,9	6,3	16,2	3,2	7,9	19,0

Proz. Alkohol:	45	45	45	65	65	65
Temperatur:	14,5	40	67	12	31	58
Löslichkeit:	1,1	3,4	7,6	0,46	1,28	3,10.

Taylor[159]) bestimmte dieselben Größen bei 30 und 40°:

Proz. Alk.:	90	80	70	60	50	40	30	20	10	5	0
bei 30°:	0,06	0,24	0,54	1,02	1,67	2,41	3,32	4,72	6,89	8,37	10,2
bei 40°:	0,12	0,34	0,79	1,48	2,47	3,53	4,89	6,84	9,70	11,7	13,7.

Für wäßrige Acetonlösungen ergab sich bei den gleichen Temperaturen:

Proz. Aceton:	0	5	9,09	20	30	40	50	60	70	80	90
bei 30°:	10,2	9,08	8,27	6,48	5,19	4,06	2,99	2,07	1,26	0,57	0,18
bei 40°:	13,8	12,5	11,5	9,03	7,18	5,67	4,21	2,98	1,71	0,80	0,24

Die Partialtension von n-Ammoniak in der $^1/_4$-normalen Lösung des Salzes fanden Abegg und Riesenfeld[51]) zu 14,51 mm.

Das Kaliumchlorat findet vornehmlich als Oxydationsmittel Anwendung. Es dient im großen im Gemenge mit Schwefelmetallen, besonders Antimonsulfid, zur Herstellung der schwedischen Zündhölzer. Da es mit Salzsäure Chlor entwickelt, kann diese Mischung an Stelle von Königswasser, zumal in der Analyse verwandt werden. Da jedoch das Kaliumchlorat bei niedrigeren Temperaturen verhältnismäßig schwer löslich ist, wird es neuerdings meist durch das löslichere und ebenso leicht zugängliche Natriumchlorat oder durch freie Chlorsäure ersetzt. Auch zur Darstellung gewisser Farbstoffe, wie Anilinschwarz, dient Kaliumchlorat als Oxydationsmittel.

Die Abgabe von Sauerstoff aus dem Salz ist selbst beim Schmelzpunkt noch nicht erheblich. Man kann die Zersetzungsgeschwindigkeit erhöhen, indem man Metalloxyde, z. B. Eisenoxyd oder Mangandioxyd hinzufügt. Die Wirkung der Substanzen ist wohl hauptsächlich mechanischer Natur, indem aus der lockeren Masse der abgespaltene Sauerstoff leichter entweichen kann und hierdurch das Gleichgewicht gestört wird. Bei der Zersetzung des Salzes wird Wärme entwickelt. Chlorid und Sauerstoff stellen das stabile, das Chlorat das metastabile System dar. Dementsprechend kann für gewöhnlich die umgekehrte Reaktion, Bildung von Chlorat beim Erhitzen des Chlorids in Sauerstoff, nicht eintreten.

Beim vorsichtigen Erwärmen von Kaliumchlorat tritt neben der Abspaltung von Sauerstoff noch eine zweite Reaktion, nämlich Zerfall in die höhere und niedere Oxydationsstufe, Perchlorat und Chlorid, ein, nach der Gleichung: $4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$. Das **Kaliumperchlorat,** $KClO_4$, M.-G. 138,56, kann wegen seiner Schwerlöslichkeit, zumal auf Zusatz von Alkohol, leicht von dem Kaliumchlorid getrennt werden und wird durch Umkristallisieren gereinigt. Bequemer wird es durch Umsetzung des elektrolytisch erhältlichen Natriumperchlorats (S. 258) mit Kaliumchlorid gewonnen. Als Oxydationsmittel steht es nach der Lutherschen Regel (S. 255) dem Chlorat trotz seines größeren Sauerstoffgehaltes nach.

Kaliumperchlorat bildet rhombische farblose Kristalle vom spezifischen Gewicht 2,524 bei 10,8° (Muthmann[259])). Schroeder[58]) gibt für Zimmertemperatur den Wert 2,520 an. Es schmilzt nach Carnelley und Carleton-Williams[260]) bei 610°. Oberhalb 400° beginnt die Zersetzung unter O-Entwicklung. Seine spezifische Wärme hat Kopp[74]) zwischen 14 und 45° zu 0,190 gemessen. Die Bildungswärme aus den Elementen bestimmte Berthelot[261]) zu 112,5 Cal, die Lösungswärme in 200 bis 400 Molen Wasser bei 10° zu — 12,1 Cal. Die Löslichkeit steigt demnach mit der Temperatur an. Tatsächlich fand Pattison Muir[262]) die folgenden Werte:

Temp.:	0°	25°	50°	100°
Lösl.:	0,71	1,96	5,34	18,7 g in 100 g Wasser.

Nach Noyes und Sammet[263]) ergibt sich für 10° 20° 30°
die Löslichkeit in 100 ccm zu 1,082 1,668 2,494 g.

Für die Dampfspannungserniedrigung von Wasser bei 100° durch Kaliumperchlorat erhielt Tammann[45]) die Werte:

$g\ KClO_4/100\ g\ H_2O$:	5,06	10,73	13,64
mm:	7,8	17,4	21,7.

Die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen bei 25° bestimmte Ostwald[125]):

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	131,9	135,9	140,3	143,5	145,8	146,4.

In Alkohol ist Kaliumperchlorat praktisch unlöslich. Man verwendet das Salz daher in der Analyse zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Kaliums, indem man die Chloride von Kalium und Natrium — Sulfate dürfen wegen der Unlöslichkeit von Natriumsulfat in Alkohol nicht zugegen sein — mit einer wäßrigen Lösung von Überchlorsäure versetzt, eindampft und mit 97 prozentigem Alkohol aufnimmt.

Kaliumhypobromit, KOBr, wird ebenso wie das Natriumsalz durch Behandeln von Kalilauge oder Kaliumcarbonat mit Brom oder durch Elektrolyse von Kaliumbromid unter den bei NaOBr (S. 259) beschriebenen Bedingungen erhalten. Bei der Entstehung der Substanz aus den Elementen in wäßriger Lösung werden nach Berthelot 86,8 Cal entwickelt.

Kaliumbromat, $KBrO_3$, M.-G. 167,02, wird aus Brom und heißer Kalilauge oder durch Elektrolyse des Bromids dargestellt. Es bildet hexagonale Kristalle (Ries[247])) vom spezifischen Gewicht 3,24 (Clarke[60])). Es schmilzt nach Carnelley und O'Shea[265]) bei 434°. Die Bildungswärme aus den Elementen bestimmte Thomsen[266]) zu 84,1, Berthelot[267]) zu 84,3 Cal. Für die Lösungswärme in 200 Molen Wasser fand Thomsen[268]) —9,76, Berthelot[264]) bei Verwendung von 460 Molen H_2O bei 11° —9,85 Cal.

Die Löslichkeit des Salzes untersuchte Kremers[155]):

Temp.:	0	20	40	60	80	100°
Lösl.:	3,1	6,9	13,2	22,8	33,9	49,8 g/100 g H_2O.

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 104°. Als Bodenkörper wurde stets nur das anhydrische Salz beobachtet.

Fouqué[99]) hat die Dichte der wäßrigen Lösungen gemessen:

Proz.:	0,76	0,76	3,21	3,21	5,4
Temp.:	0°	22°	0°	22°	15°
d_4:	1,0057	1,0036	1,0212	1,0189	1,0381.

Für die Tensionsverminderung des Wassers bei 100° durch Zusatz von Kaliumbromat erhielt Tammann[45]) die Werte:

$g\ KBrO_3/100\ g\ H_2O$:	6,59	13,34	21,22	38,91
mm:	8,4	17,2	29,5	51,9.

Die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von N Mol $KBrO_3$ in 1000 g H_2O fand Jahn[119a]) durch sehr genaue Messungen (für N = 0,12 bis 0,026) zu $t = 3{,}5635\ N - 2{,}0446\ N^2$. In den verdünntesten Lösungen (bis N = 0,01 gemessen) entsprechen die aus den Depressionen berechneten Dissoziationsgrade dem Massenwirkungsgesetz.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen ergab bei 25° folgende Zahlen (Walden[48])):

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	114,4	118,2	121,0	123,2	124,9	126,3.

Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt gibt $KBrO_3$ Sauerstoff ab und geht in Bromid über.

Der Partialdruck von n-Ammoniak in der $^1/_4$-normalen Lösung von $KBrO_3$ wurde von Abegg und Riesenfeld[51]) zu 14,31 mm bei 25° bestimmt.

Ein mit dem Kaliumperchlorat isomorphes **Kaliumperbromat** ist von Kämmerer[269]) durch Neutralisation von Überbromsäure mit Kalilauge erhalten worden.

Kaliumhypojodit ist in der Lösung erhalten, die bei der Behandlung von wäßriger Kalilauge mit Jod entsteht: $2KOH + J_2 = KJO + KJ + H_2O$. Diese „alkalische Jodlösung" dient in der analytischen Chemie als Oxydationsmittel, indem das Kaliumhypojodit unter Sauerstoffabgabe in Jodid übergeht. Indessen tritt auch ohne Anwesenheit eines reduzierenden Stoffes allmählicher Zerfall des Hypojodits in die höhere und niedere Oxydationsstufe ein: $3KJO \longrightarrow KJO_3 + 2KJ$. Den zeitlichen Verlauf dieser Reaktion hat Schwicker[269a]) untersucht. Da beim Zerfall des Hypojodits in Jodat und Jodid das Oxydationspotential der Lösung sinkt, so muß für gewisse Oxydationen die alkalische Jodlösung frisch bereitet zur Anwendung kommen[269b]).

Kaliumjodat, KJO_3, M.-G. 214,03, kann bequem durch elektrolytische Oxydation aus Kaliumjodid erhalten werden. Anstatt auf elektrolytischem Wege kann die Oxydation auch durch Permanganat oder namentlich durch Chlorat bewirkt werden. Die Umsetzung zwischen Jodid und Chlorat erfolgt besonders leicht, wenn man das Gemisch eben bis zur beginnenden Zersetzung des Chlorats erhitzt. Kaliumjodat kristallisiert aus der wäßrigen Lösung in farblosen, wasserfreien, monoklinen Kristallen (Ries[247])), deren spezifisches Gewicht nach Clarke[270]) im Mittel 3,89 beträgt. Ditte[271]) beschreibt auch ein 0,5-Hydrat, das aus der Lösung des Salzes in verdünnter Schwefelsäure nach einiger Zeit sich abscheiden soll. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde von Carnelley und Carleton-Williams[260]) zu 560° beobachtet. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Thomsen[266]) 124,5, nach Berthelot[272]) 126,1 Cal. Die Lösungswärme in 500 Molen Wasser bestimmte Thomsen[273]) zu —6,8, Berthelot[274]) in 475 Molen H_2O bei 12° zu —6,05 Cal.

Die Löslichkeit des Salzes (Bodenkörper: Anhydrid) wurde von Kremers[155]) für die folgenden Temperaturen festgestellt (g in 100 g Wasser):

Temp.:	0	20	40	60	80	100°
Lösl.:	4,7	8,1	12,9	18,5	24,9	32,3.

Die Dichte der wäßrigen Lösungen fand Sullivan[275]) bei 20° zu

Proz.:	4,86	5,94
d_4^{20}:	1,0403	1,0501.

Fouqué[99]) gibt die folgenden Dichten an:

Proz.:	0,82	0,82	2,42	2,42
Temp.:	0	22	0	22°
d_4:	1,0070	1,0057	1,0226	1,0207.

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 102° (Kremers).

Die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von N Mol KJO_3 in 1000 g H_2O fand Jahn[119a]) durch sehr genaue Messungen (für N = 0,12 bis 0,026)

zu $t = 3{,}5614\,N - 2{,}7357\,N^2$. In den verdünntesten Lösungen (bis $N = 0{,}006$ gemessen) entsprechen die aus den Depressionen berechneten Dissoziationsgrade dem Massenwirkungsgesetz.

Die Dissoziationsgrade α der wäßrigen Lösungen des Salzes lassen sich auch aus den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch[276]) bei 18° berechnen:

Mol/lit.:	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002
Λ:	98,49	97,64	97,34	96,72	96,04	95,04
100 α:	100	99,1	98,8	98,2	97,5	96,5

Mol/lit.:	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
Λ:	93,19	91,24	88,64	84,06	79,67	74,34
100 α:	94,6	92,6	90,0	85,4	80,9	75,5.

Walden[48]) erhielt für das Leitvermögen bei 25° die Zahlen:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	100,8	104,4	107,4	109,7	111,5	112,7.

In kaliumjodidhaltigem Wasser ist das Jodat leichter löslich als in reinem, was auf Komplexbildung schließen läßt. Den Partialdruck von n-Ammoniak in der $^1/_4$-normalen Lösung von KJO_3 haben Abegg und Riesenfeld[51]) zu 14,14 mm bei 25° gemessen.

Beim Erhitzen erleidet KJO_3 Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung. Die Abspaltung beginnt jedoch erst bei höherer Temperatur als im Falle des Chlorats. Auch hier kann der Zersetzungspunkt durch Zusätze z. B. von Braunstein erniedrigt werden.

Bei Kristallisation des Jodats aus saurer Lösung bildet sich ein saures Salz der Zusammensetzung $KJO_3 \cdot HJO_3$, **Kaliumdijodat,** das in drei verschiedenen Kristallformen, einer rhombischen und zwei monoklinen, erhalten werden kann. Nach Meerburg[277]) kann bei 30° unter Innehaltung bestimmter Konzentrationsbedingungen die Verbindung umkristallisiert werden. Bei Überschuß von Jodsäure kann in dem System KJO_3, HJO_3, H_2O bei 30° auch ein **Kaliumtrijodat,** $KJO_3 \cdot 2HJO_3$, als feste Phase auftreten.

Die Wärmetönung bei der Entstehung von Dijodat aus Jodat und Jodsäure bestimmte Berthelot[267]) zu 3,3 Cal. Für die Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung von Kaliumdijodat bei 25° fand Walden[48]):

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	385,8	420,3	444,8	460,5	468,7	473,0.

Aus der anomalen Zunahme des Leitvermögens mit der Verdünnung zieht Walden den Schluß, daß das Dijodat in Lösung zerfallen ist in freie Jodsäure und Kaliumjodat. Dagegen nimmt Liebknecht[278]) auf Grund der Leitfähigkeitsbestimmungen an freier Jodsäure für diese die Formel einer zweibasischen Säure etwa von der Stärke der Selensäure an und faßt daher das Dijodat als saures Salz dieser Säure auf. Jedoch machten Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindung nach der Landsbergerschen Siedemethode den Zerfall der Substanz in vier Ionen wahrscheinlich, so daß hierdurch die Annahme von Walden gestützt erscheint. Für das neutrale Kaliumjodat ergeben sich aus den Molekulargewichtsbestimmungen Werte des van't Hoffschen Faktors i, aus denen auf Zerfall des Salzes in zwei Ionen geschlossen werden muß, so daß in dieser Verbindung jedenfalls einfache Molekulargröße vorliegt. Zudem wäre bei der Auffassung von Liebknecht die Existenz des oben erwähnten Trijodats, $KJO_3 \cdot 2HJO_3$, nicht vorauszu-

sehen. Die Leitfähigkeit dieser Substanz ist ebenfalls von Liebknecht gemessen worden und ergab folgende Werte:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	578	653	708	737	767	789.

Immerhin ist die Auffassung der freien Jodsäure als zweibasisch durch diese Untersuchungen wahrscheinlich gemacht.

Das Dijodat ist von Bedeutung für die Maßanalyse. Mit Kaliumjodid erfolgt nämlich bei Gegenwart freier Säuren Umsetzung, die mit HCl beispielsweise nach folgender Gleichung verläuft:

$$KHJ_2O_6 + 10KJ + 11HCl = 11KCl + 6H_2O + 12J.$$

Wenn das Dijodat nicht rein genug ist, um direkt als Urtitersubstanz für die Jodometrie zu dienen, so kann es doch wegen der unbegrenzten Haltbarkeit seiner Lösung zum Kontrollieren der Veränderung des Titers von Thiosulfatlösungen verwendet werden.

Ferner ist ein Gemenge von Jodid mit Jodat ein bequemes Mittel zum genauen Abstumpfen von Säure, da es die H-Ionen wegfängt, ohne einen Überschuß von OH-Ionen zu erzeugen: $5J' + JO_3' + 6H^{\cdot} = 3J_2 + 3H_2O$. Auch eine kinetische Methode zur Bestimmung von H·-Ion-Konzentrationen ist auf dieser Reaktion aufgebaut worden (J. Sand[278a]).

Kaliumperjodat, KJO_4, bildet sich beim Einleiten von Chlor in die Mischung der Lösungen von Kaliumjodat und -hydroxyd. Auf elektrolytischem Wege kann es erhalten werden, wenn man KJO_3 anodisch oxydiert und die alkalische Lösung mit Schwefelsäure ansäuert und eindampft. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich beim Einengen ein basisches Salz $K_4J_2O_9 \cdot 9H_2O$ ab, das auch aus der Lösung des normalen Perjodats auf Zusatz von KOH kristallisiert.

Das normale Salz KJO_4 bildet tetragonale Pyramiden von der Dichte $D_4^{15} = 3{,}618$; seine Löslichkeit beträgt bei 13° 0,66 g in 100 g H_2O (Barker[278b]). Die einfache Molekulargröße der Verbindung folgt aus der Messung der Erniedrigung des Umwandlungspunktes von Glaubersalz durch KJO_4 (Löwenherz[279], Crofts[280]). Der Schmelzpunkt von KJO_4 wurde von Carnelley und Carleton-Williams[260] zu 582° bestimmt. Die Bildungswärme aus den Elementen in wäßriger Lösung beträgt nach Berthelot[267] 107,7 Cal, für das vorerwähnte basische Salz 425,6 Cal. Mit einer Lösung von Kaliumjodid findet in der Wärme Umsetzung im Sinne der Gleichung statt: $3KJO_4 + KJ = 4KJO_3$.

Kaliumhydrosulfit, $K_2S_2O_4$ (wegen des Namens s. unter $Na_2S_2O_4$, S. 262), bildet sich ebenso wie das Natriumsalz durch Einwirkung von Zinkstaub auf Kaliumsulfit bei Gegenwart von freier schwefliger Säure, Ausfällen des Zinkoxyds durch Kalk und Filtrieren. Aus der Lösung lassen sich bei geeigneter Behandlung mit Alkohol von 0° schwefelgelbe Kristalle des Trihydrats des Salzes erhalten, die sehr zersetzlich sind. Bei der Einwirkung von siedendem Aceton auf diese Kristalle, ferner von siedendem Methylalkohol und Trocknen im luftleeren Raum bei 40—60° entstehen weiße Kristalle der anhydrischen Substanz, die sich durch große Beständigkeit auszeichnet (Bazlen[281]). Die gleiche wasserfreie Verbindung hat Moissan[282]) direkt durch Überleiten von trockenem Schwefeldioxyd über Kaliumhydrid dargestellt.

Kaliumsulfit, K_2SO_3, entsteht in wäßriger Lösung beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösung von Kaliumcarbonat bis zur Beendigung der

Kohlendioxydentwicklung oder durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefeldioxyd und Hinzufügen der gleichen Menge KOH, wie ursprünglich verwandt wurde. Beim Verdunsten der Lösung kristallisiert ein Dihydrat in rhombischen Kristallen, die sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion lösen und beim Erwärmen auf 120° ihr Kristallwasser abgeben. Auch ein Monohydrat ist beschrieben worden. Das Anhydrid kann direkt beim Verdampfen einer Lösung bei höherer Temperatur dargestellt werden. Die Gleichgewichtsverhältnisse der wäßrigen Lösungen sind noch nicht eingehend untersucht. Die Wärmetönung bei der Auflösung des Dihydrats ist negativ, die des Anhydrids positiv. Dementsprechend steigt die Löslichkeit des Dihydrats mit der Temperatur an, während nach Rammelsberg[283]) die kaltgesättigte Lösung beim Erwärmen festes Salz (Anhydrid) abscheidet, das beim Abkühlen wieder in Lösung geht.

Die Bildungswärme von K_2SO_3 aus den Elementen beträgt nach Berthelot[284]) 272,6 Cal, die Neutralisationswärme bei der Absättigung von 1 Mol H_2SO_3 mit 2 Molen KOH in wäßriger Lösung 31,8 Cal, die Lösungswärme für das Anhydrid + 1,44 Cal bei 12° und Anwendung von 350 Molen Wasser. Bei der Auflösung des Monohydrats in 245 Molen Wasser von 12° werden 1,1 Cal entwickelt.

Den Partialdruck von n-Ammoniak in Kaliumsulfitlösung fanden Abegg und Riesenfeld[51]) bei 25° für die Normalitäten des Salzes

	0,0	0,5	1	1,5
zu	13,45	15,54	17,52	19,93 mm.

Aus den Angaben Tammanns[45]) über die Tensionsverminderung von Wasser bei 100° durch Zusatz von K_2SO_3 seien folgende Zahlen wiedergegeben:

g/100 g H_2O:	6,14	21,17	39,54	58,24	97,75	141,33	196,43
mm:	9,0	29,3	55,4	84,6	149,9	219,8	287,6.

Die Gefrierpunktserniedrigungen t der Lösungen von c g K_2SO_3 in 100 g H_2O = C Mol in 1000 g H_2O hat Barth[285]) bestimmt (Δ = ber. mol. Erniedrigung):

c:	1,420	4,690	13,96
t:	—0,435°	—1,265°	—3,120°
C:	0,0897	0,2962	0,875
Δ:	4,9°	4,27°	3,57°.

Das Salz zerfällt also in drei Ionen.

Auch die Leitfähigkeit der Lösungen von K_2SO_3 bei 25° hat Barth[285]) gemessen (ber. auf ½ K_2SO_3):

v:	0,5	1	2	4	8	16	32	64
Λ:	69,2	77,9	86,5	95,0	103,2	111,2	119,4	125,9

v:	128	256	512	1024
Λ:	131,1	135,7	139,5	143,6.

Kaliumbisulfit, $KHSO_3$, entsteht beim fortgesetzten Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösung von Kaliumcarbonat und kann aus dieser Lösung durch Zusatz von Alkohol ausgefällt werden. An der Luft gibt das Salz Schwefeldioxyd ab. Beständiger ist das aus heißer gesättigter Kaliumcarbonatlösung bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd direkt auskristallisierende Kaliumpyrosulfit, $K_2S_2O_5$, das, in Wasser gelöst, die Reaktionen von $KHSO_3$, also die von $H^{\cdot}$ und SO_3'' aufweist. Es ist danach in der wäßrigen

Lösung eine weitgehende Hydrolyse von S_2O_5'' zu $2\,HSO_3'$ anzunehmen. Beide Kaliumsalze bilden monokline Kristalle. Das Pyrosulfit findet wegen seiner größeren Beständigkeit auch praktische Anwendung, z. B. in der Photographie.

Für die Wärmetönung bei der Bildung von $KHSO_3$ aus den Elementen in wäßriger Lösung fand Berthelot[286]) 211,3 Cal, für die Bildungswärme des festen $K_2S_2O_5$ 369,4 Cal. Bei der Neutralisation von 1 Mol schwefliger Säure mit 1 Mol Kalilauge werden 16,6 Cal entwickelt. Die Lösungswärme wurde für das Pyrosulfit in 490 Molen Wasser bei 10⁰ zu —11,4 Cal gefunden.

Für das Äquivalentleitvermögen der Lösungen von $KHSO_3$ bei 25⁰ erhielt Barth die Werte:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	108,6	113,5	118,0	122,3	126,4	129,8.

Kaliumsulfat, K_2SO_4, M.-G. 174,26, ist vornehmlich für die Gewinnung von Alaun, Kaliumcarbonat und auch als Düngemittel von praktischer Bedeutung. Es findet sich in der Natur zumal in Doppelsalzen oder isomorphen Mischungen mit anderen Sulfaten, z. B. im Schönit mit Magnesium-, im Polyhalit mit Magnesium- und Calciumsulfat, im Glaserit in isomorpher Mischung mit Natriumsulfat (s. S. 271). Es wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Salpetersäure aus Kalisalpeter gewonnen. Man kann es ferner durch Behandlung von Kaliumchlorid mit Schwefelsäure darstellen. Zur Gewinnung im großen dienen jedoch jetzt fast ausschließlich die Abraumsalze. Als Ausgangsmaterial wird entweder Kainit, ein wasserhaltiges Doppelsalz von Magnesiumsulfat mit Kaliumchlorid verwendet, das mit kaltem Wasser unter Bildung von schwerlöslichem Kalium-Magnesiumsulfat (Schönit) und leichtlöslichem Magnesiumchlorid zerlegt wird, oder Sylvin (KCl), der mit Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$) behandelt, Schönit und Magnesiumchlorid liefert. Dieses Verfahren wird in der Praxis bevorzugt, da erfahrungsgemäß hierbei weniger leicht Verunreinigung durch Natriumsalze eintritt, die sonst zur Abscheidung von Kalium-Natriumsulfaten an Stelle des Schönits führen kann. Der Schönit wird mit wenig kaltem Wasser von den letzten Resten des Magnesiumchlorids befreit und zweckmäßig mit einer Lösung von überschüssigem Kaliumchlorid weiter behandelt, wobei eine Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung erfolgt:

$$K_2Mg(SO_4)_2 + 2\,KCl = 2\,K_2SO_4 + MgCl_2.$$

Kaliumsulfat bildet rhombische Kristalle von hexagonalem Habitus. Das spezifische Gewicht bei 20⁰ bezogen auf Wasser von 4⁰ wird von Retgers[61]) zu 2,666, von Krickmeyer[62]) zu 2,670, von Tutton[287]) zu 2,6633 angegeben. Bei 60⁰ erhielt Tutton den Wert 2,6521. Nach Wyrouboff[288]) existiert noch eine faserige Form des Salzes, die dem hexagonalen System angehört. Der Umwandlungspunkt liegt bei 600—650⁰, nach Hüttner und Tammann[70]) bei 587⁰. Für den Schmelzpunkt wird angegeben:

Temp.:	1078,0⁰	1015⁰ 1045⁰	1058,9⁰ 1066,1⁰
Autor:	V. Meyer, Riddle, Lamb[66])	Le Chatelier[67, 251])	Mc. Crae[68])

Temp.:	1066,5⁰	1052⁰	1050⁰	1074⁰
Autor:	Heycock, Neville[289])	Ramsay, Eumorfopoulos[69])	Ruff, Plato[40])	Hüttner, Tammann[70]).

Die Kristalle sind diamagnetisch und weisen Triboluminescenz auf (Trautz[290])). Die spezifische Wärme des Kaliumsulfats bestimmte Kopp[74])

zwischen 13 und 45° zu 0,196, Regnault[75]) zwischen 15 und 98° zu 0,1901. Die Hauptbrechungsexponenten der Kristalle für die D-Linie haben Topsoe und Christiansen[150]) zu 1,4932, 1,4946 und 1,4980, Tutton[287]) zu 1,4935, 1,4947 und 1,4973 gemessen.

Die Bildungswärme von Kaliumsulfat aus den Elementen beträgt nach Thomsen[266]) 344,6, nach Berthelot[291]) 344,3 Cal. Für die Neutralisationswärme normaler Lösungen von Schwefelsäure und Kalilauge zu $^1/_2 K_2SO_4$ erhielt Thomsen den Wert 15,645, Berthelot[286]) 15,7 Cal. Die Lösungswärme in 400 Molen Wasser bestimmte Thomsen[268]) zu —6,38, Berthelot und Ilosvay[87]) bei 15° in 100 Molen Wasser zu —6,58 Cal. Für die Abhängigkeit der Lösungswärme in 400 Molen Wasser von der Temperatur gibt Pickering[292]) die folgenden Zahlen:

Temp:	3	4	7	10	12	14	15	17	20°
Lös.-Wärme:	—7,997	7,896	7,587	7,301	7,090	6,909	6,828	6,655	6,41 Cal.

K_2SO_4 kristallisiert wasserfrei. Hydrate sind nicht bekannt. (Nach Ogier[293]) soll ein 0,5-Hydrat bei der Kristallisation des Salzes in Gegenwart von benzolsulfosaurem Kalium sich abscheiden).

Für die Löslichkeit von K_2SO_4 seien die folgenden Werte in der kritischen Auswahl von Meyerhoffer[294]) wiedergegeben (g in 100 g H_2O):

Temp.:	0	10	20	25	30	40	50°
Lösl.:	7,35	9,22	11,11	12,04	12,97	14,76	16,50
Autor:	Andreae[95])			Trevor[295])	Andreae		

Temp.:	60	70	80	90	100	120	143	170°
Lösl.:	18,17	19,75	21,4	22,8	24,1	26,5	28,8	32,9
Autor:	Andreae		Berkeley[97])			Tilden u. Shenstone[258]).		

Zwischen 10 und 70° gilt nach Andreae[95]) die Gleichung für die Löslichkeit des Salzes: $s = 9,219 + 0,19404 \cdot (t - 10) - 0,0003083 \cdot (t - 10)^2$.

Der eutektische Punkt für Eis und K_2SO_4 liegt nach Bruni[296]) bei —1,55° und einem Gehalt von 7,0 g in 100 g Wasser. Gerlach[104]) gibt die folgenden Siedetemperaturen von Kaliumsulfatlösungen an:

Temp.:	100,5°	101°	101,5°	102°	102,1°
g/100 g H_2O:	7	14,5	22,1	30	31,6.

Für die Dichte der Lösungen gibt Kremers[98]) an:

Proz.:	2,40	4,74	6,97	9,26	10,95
$d_{19,5}^{19,5}$:	1,0192	1,0384	1,0567	1,0762	1,0908.

Fouqué[99]) fand folgende Werte:

Proz.:	0,70	0,70	3,57	3,57
Temp:	0°	19,5°	0°	19°
d_4:	1,0058	1,0044	1,0286	1,0260.

Für den Diffusionskoeffizienten erhielt Schuhmeister[132]) bei 10° in 1 5-normaler Lösung 0,75 qcm/Tage, Thovert[133]) bei 17,6°:

Konz.:	0,95	0,28	0,05	0,02 Mol/Liter
Diff.-Koeff.:	0,79	0,86	0,97	1,01 qcm/Tage.

Für die innere Reibung der n-K_2SO_4-Lösung fand Arrhenius[170]) bei 17,6° die Zahl 1,101 ($H_2O = 1$), Wagner[297]) bei 25°:

Normalität:	1/1	1/2	1/4	1/8
Spez. Zähigk.:	1,1051	1,0486	1,0206	1,0078.

Für die spezifische Wärme der Lösungen liegen folgende Angaben vor:

Proz.:	4,0	4,0	4,6	7,6	7,6	8,8
Temp.:	15—53°	17—89°	19—52°	15—51°	17—86°	19—52°
Spez. W.:	0,959	0,982	0,9463	0,900	0,934	0,9020
Autor:	Teudt[298])		Marignac[158])	Teudt		Marignac.

Für die Dampfspannungserniedrigung des Wassers bei 100° durch gelöstes K_2SO_4 erhielt Tammann[45]):

g/100 g H_2O:	6,31	9,96	11,84	18,38	21,22
mm:	10,1	15,4	18,4	28,2	32,1.

Auch bei anderen Temperaturen und Konzentrationen sind Messungsreihen durchgeführt.

Von den zahlreichen Bestimmungen der Gefrierpunktsdepression wäßriger Kaliumsulfatlösungen seien in den folgenden Tabellen die Werte in der kritischen Zusammenstellung von Roth[299]) angeführt (c = g K_2SO_4/100 g H_2O; C = Mol/1000 g H_2O; c' = g K_2SO_4/100 ccm Lsg.; C' = Mol/lit; t = Gefrierp.-Ern.; Δ = ber. mol. Depression):

c:	0,03346	0,06723	0,1356	0,1916	5,81
t:	—0,01030°	—0,02010°	—0,03920°	—0,05471°	—1,276°
C:	0,001919	0,003856	0,007777	0,01099	0,3332
Δ:	5,37°	5,21°	5,04°	4,98°	3,83°
Autor:	Osaka[300])				Raoult[301])

c':	0,03480	0,06942	0,1509	0,3487
t:	—0,0108°	—0,0211°	—0,0428°	—0,0952°
C':	0,00200	0,00398	0,00865	0,0200
Δ:	5,4°	5,3°	4,9°	4,76°
Autor:	Jones[302])		Abegg[111])	Loomis[112])

c':	0,8717	1,744	3,487	7,914
t:	—0,230°	—0,4317°	—0,8134°	—1,755°
C':	0,0500	0,1000	0,200	0,454
Δ:	4,60°	4,32°	4,07°	3,87°
Autor:	Jones, Mackay[303])	Loomis		Arrhenius[304]).

Für die Dichte wäßriger K_2SO_4-Lösungen von P Proz. (= C g-Äquiv./lit), ihr spezifisches ($\varkappa$) und Äquivalentleitvermögen (Λ) und den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit a fand Kohlrausch[44]):

P	C	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	Λ	a
5	0,596	1,0395	458	76,8	0,0216
10	1,240	1,0813	860	69,4	0,0203.

In verdünnteren (n-normalen) Lösungen fanden ferner Kohlrausch und Grüneisen[305]):

n:	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,005	0,01
Λ:	130,8	130,1	128,6	126,9	120,3	115,8
n:	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1
Λ:	110,4	101,9	94,9	87,8	78,5	71,6.

Bei 25⁰ erhielt Walden[48]) die Werte:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	124,1	131,5	137,3	141,9	145,8	148,9.

Den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in der $^1/_{100}$-normalen Lösung fand Kohlrausch[126]) aus Beobachtungen bei 18 und 26⁰ für dieses Intervall zu 0,0223.

Für die Überführungszahl des Anions n_A liegen die folgenden Beobachtungen vor:

Normalität:	1	0,4	0,2	0,03	$^1/_{55}$—$^1/_{128}$
Temp.:	8⁰	25⁰	25⁰	7⁰	18⁰
n_A:	0,500	0,504	0,507	0,502	0,506
Autor:	Hittorf[130])	Noyes[306])	Noyes	Hittorf	Jahn[131a]).

Zur Berechnung der Dissoziationsgrade γ in K_2SO_4-Lösungen können die Zahlen dienen, die Drucker[307]) aus den Gefrierpunktsmessungen von Loomis, den Leitfähigkeitsmessungen bei 0⁰ von Jones und Douglas[308]) sowie bei 18⁰ von Kohlrausch und Grüneisen zusammengestellt hat:

Normalität:	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20
Osmot. Gesamtkonz.:	0,0266	0,0514	0,1228	0,2332	0,4360
γ_0:	0,845	0,795	0,735	0,655	0,595
γ_{18}:	0,830	0,783	0,713	0,660	0,601.

Die Zahlen stimmen gut überein. Der Berechnung der Einzelkonzentrationen der Ionen aus der Leitfähigkeit hat Drucker die Annahme zugrunde gelegt, daß die Dissoziation des ternären Elektrolyten im Sinne der Gleichung $K_2SO_4 = 2K^{\cdot} + SO_4''$ vor sich geht, also keine komplexen Ionen vorhanden sind; dies wird durch die Konstanz der Überführungszahl in dem Versuchsintervall gestützt. In anderen Fällen wird die Berechnung der Dissoziationsgrade ternärer Elektrolyte aus Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit nicht zu übereinstimmenden Werten führen, was also auf die Existenz komplexer Ionen hindeuten würde.

Die Lösung des Kaliumsulfats reagiert neutral.

Die Tension von n-Ammoniak in 0,5-, 1- und 1,5-normalen Lösungen von Kaliumsulfat haben Abegg und Riesenfeld[51]) bei 25⁰ zu 15,37, 17,42, und 19,85 mm bestimmt.

Die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung (s. S. 233) indifferenter Stoffe in Kaliumsulfatlösungen gibt Levin[309]) im Mittel zu 34,0 an. Aus Beobachtungen über die Beeinflussung des Teilungskoeffizienten von Ammoniak zwischen Wasser und Chloroform sowie von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff durch Kaliumsulfat berechnet Dawson[188]) die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung zu 23,5 bzw. 32,0.

Für die Löslichkeit von K_2SO_4 in wäßrigem Äthylalkohol verschiedener Konzentration erhielt Schiff[310]) bei 15⁰ die Werte:

Proz. Alkohol:	10	20	30	40
Lösl.:	4,1	1,48	0,55	0,21 g in 100 g Lösungsmittel.

Die Abhängigkeit von der Temperatur geht aus Versuchen Gérardins[140]) mit Alkohol von 45 Proz. hervor:

Temp.:	4⁰	8⁰	60⁰
Lösl.:	0,16	0,21	0,92 g in 100 g Lösungsmittel.

Kaliumhydrosulfat, $KHSO_4$, bildet sich beim Erwärmen von neutralem K_2SO_4 mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure. Es tritt dimorph in rhombischen und monoklinen Kristallen auf. Das spezifische Gewicht beträgt im Mittel aus verschiedenen Beobachtungen 2,355 (Clarke[60], Schroeder[38]). Der Schmelzpunkt wird von Mitscherlich[311]) zu 200°, von Schultz-Sellack[312]) zu 210° angegeben. Beim höheren Erhitzen geht es unter Wasserabspaltung in Pyrosulfat über. $KHSO_4$ ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung reagiert stark sauer, da das primär entstehende HSO_4'-Ion in merklichem Betrage weiter in H· und SO_4'' dissoziiert ist. Da somit in der Lösung K· und SO_4''-Ionen nebeneinander vorhanden sind, kann unter geeigneten Bedingungen auch aus dieser sauren Lösung neutrales Salz auskristallisieren, sobald dessen Löslichkeitsprodukt überschritten ist.

Die Bildungswärme von $KHSO_4$ aus den Elementen beträgt nach Thomsen[266]) 277,1, nach Berthelot[313]) 276,1 Cal. Bei der teilweisen Neutralisation von 1 Mol H_2SO_4 mit 1 Mol KOH werden nach Berthelot 14,7 Cal entwickelt. Die Lösungswärme wurde von Thomsen[314]) in 200 Molen Wasser zu —3,8, von Berthelot[255]) in 350—700 Molen Wasser bei 10—15° zu —3,23 Cal bestimmt. Bei der Messung der Verdünnungswärme der Lösung ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß hierbei eine Umkehrung des Vorzeichens eintrat. Ausgegangen wurde von einer Lösung von 1 Mol $KHSO_4$ in 20 Molen Wasser. Beim Verdünnen auf

	50	100	200	400	600 Mol H_2O
wurde die Wärmetönung	—0,064	—0,030	+0,108	+0,382	+0,766 Cal

beobachtet.

Für die Löslichkeit von $KHSO_4$ fand Kremers[155]) die Werte:

Temp.:	0°	20°	40°	100°
Lösl.:	33,9	48,0	62,9	113,6 g in 100 g Wasser.

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 108°.

Für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten α wäßriger $KHSO_4$-Lösungen fand Forch[315]):

Temp.:	0—5°	5—10°	10—15°	15—20°
$\alpha \cdot 10^6$ für 3,3 Proz.:	86	149	202	252
$\alpha \cdot 10^6$ für 12,5 Proz.:	305	335	364	397
Temp.:	20—25°	25—30°	30—35°	35—40°
$\alpha \cdot 10^6$ für 3,3 Proz.:	296	337	376	411
$\alpha \cdot 10^6$ für 12,5 Proz.:	421	444	470	492.

Die Dampfspannungserniedrigung des Wassers durch gelöstes $KHSO_4$ bestimmte Tammann[45]) bei 100° für die folgenden Konzentrationen (g/100 g H_2O):

g:	11,16	20,50	31,50	53,55	54,80	77,88	86,32	115,66
mm:	18,0	33,2	51,3	84,9	87,0	125,2	136,9	179,6.

Für die Dichte wäßriger $KHSO_4$-Lösungen von P Proz. (= C Mol/lit), ihre spezifische Leitfähigkeit bei 18° und den Temperaturkoeffizienten a fand Kohlrausch[44]):

P	C	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	a
5	0,380	1,0354	821	0,0085
10	0,787	1,0726	1528	0,0086
15	1,224	1,1116	2178	0,0086
20	1,691	1,1516	2769	0,0088
25	2,188	1,192	3256	0,0091
27	2,400	1,2110	3419	0,0093.

Barth[285]) bestimmte bei 25° für die folgenden Verdünnungen das Äquivalentleitvermögen:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	339,5	385,4	428,3	469,9	507,4	530,8.

Der hohe Wert von Λ und seine starke Zunahme mit der Verdünnung weist auf die fortschreitende Dissoziation von HSO_4' in $H^{\cdot} + SO_4''$ hin.

Außer dem Hydrosulfat sind noch eine Reihe anderer saurer K-Sulfate zumal von Stortenbeker[316]) untersucht und beschrieben worden.

Beim Erhitzen des Hydrosulfats oder beim Behandeln von neutralem Sulfat mit Schwefeltrioxyd bildet sich **Kaliumpyrosulfat,** $K_2S_2O_7$, farblose Kristalle vom spezifischen Gewicht 2,277, deren Schmelzpunkt nach Schultz-Sellack[312]) oberhalb 300° liegt. Die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen beträgt nach Berthelot[317]) 474,2 Cal.

Kaliumpersulfat, $K_2S_2O_8$, entsteht analog wie das Natriumpersulfat bei der Elektrolyse möglichst konzentrierter Sulfatlösungen. Da das Hydrosulfat sehr viel leichter löslich ist als das neutrale Salz, werden zweckmäßig Lösungen des ersteren verwandt. Bei Zusatz von F' zum Elektrolyten, wodurch das Anodenpotential gesteigert und damit die Persulfatausbeute erheblich verbessert wird, kann von der Verwendung eines Diaphragmas abgesehen werden. Von dieser Methode wird technisch Gebrauch gemacht. Bei einer Stromdichte von 0,5 Amp./qcm kann $K_2S_2O_8$ aus gesättigter Hydrosulfatlösung in guter Stromausbeute erhalten werden, wenn man für glatte Beschaffenheit der Platinelektrodenoberfläche Sorge trägt.

Die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen fand Berthelot[318]) zu 454,5 Cal. Für die Lösungswärme in 3300 Molen Wasser ergab sich bei 9° der Wert —14,55 Cal.

Kaliumpersulfat ist durch seine Schwerlöslichkeit vor dem Na-Salz ausgezeichnet. Nach Marshall[319]) beträgt die Löslichkeit in Wasser von 0° 1,76 g in 100 g H_2O. Für die Gefrierpunktserniedrigungen t der Lösungen von c g $K_2S_2O_8$/100 g H_2O = C Mol/1000 g H_2O erhielt Möller[320]) die Werte (Λ = ber. mol. Depression):

c:	0,4581	1,0432
t:	—0,084°	—0,183°
C:	0,0169	0,0386
Λ:	5,0°	4,7°.

Das Salz zerfällt also in 3 Ionen.

Für das Äquivalentleitvermögen ergaben sich die Zahlen:

v:	64	128	256	512	1024
Λ:	125,0	130,0	135,6	139,0	140,7.

Mit konzentrierter Schwefelsäure reagiert das Salz unter Bildung komplizierterer sauerstoffreicherer Verbindungen (s. Überschwefelsäure).

Das **Kaliumthiosulfat,** $K_2S_2O_3$, kann in analoger Weise wie das Natriumsalz, z. B. durch Kochen einer konzentrierten Lösung von Kaliumsulfit mit Schwefel gewonnen werden. Die Bildungswärme aus den Elementen wird von Berthelot[321]) zu 278,0 Cal angegeben. Die spezifische Wärme hat Pape[323]) zwischen 20 und 100° zu 0,197 gemessen. Die Lösungswärme des anhydrischen Salzes in 950 Molen Wasser beträgt bei 10° —5,0 Cal[322]). Für ein Monohydrat des Salzes fand Berthelot[324]) die Lösungswärme bei 14° zu —6,12 Cal.

Kaliumdithionat, $K_2S_2O_6$, wird durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Kaliumcarbonat erhalten. Es bildet hexagonale Kristalle vom spezifischen Gewicht 2,278 bei 20⁰ (Hertlein[325]). Die Kristalle drehen die Polarisationsebene des Lichtes. Für eine Schichtdicke von 1 mm beträgt die Drehung nach Pape[323]) für die D-Linie 8,385⁰. Die Bildungswärme aus den Elementen bestimmte Thomsen[266]) zu 415,7 Cal, die Lösungswärme in 500 Molen Wasser zu —13,0 Cal[268]).

Für die Tensionsverminderung des Wassers durch gelöstes $K_2S_2O_6$ gibt Tammann[45]) bei 100⁰ die Werte:

g/100 g H_2O:	11,92	23,01	31,35	41,70	48,29
mm:	12,2	23,3	30,6	41,5	46,8.

Die Löslichkeit des Salzes bei 16⁰ beträgt nach Heeren[326]) 6,06 g, bei 100⁰ 63,3 g in 100 g H_2O. Für die Leitfähigkeit bei 25⁰ (ber. auf $^1/_2$ $K_2S_2O_6$) fand Hertlein[325]):

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	129,8	137,8	144,6	149,9	154,8	158,2.

Kaliumtrithionat, $K_2S_3O_6$, bildet sich bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Kaliumthiosulfat. Es scheidet sich in rhombischen Kristallen vom spezifischen Gewicht 2,304 bei 20⁰ ab. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Berthelot[327]) 416,0, nach Thomsen[266]) 405,85 Cal. Für die Lösungswärme fand Thomsen[268]) in 500 Molen Wasser —12,46, Berthelot[327]) in 650 Molen bei 11,7⁰ —13,0 Cal.

Das Salz löst sich leicht in Wasser. Die Lösung zeigt neutrale Reaktion. Die Leitfähigkeit bei 25⁰ beträgt nach Hertlein[325]) (ber. auf $^1/_2$ $K_2S_3O_6$):

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	122,3	129,3	137,9	142,9	147,4	150,5.

Kaliumtetrathionat, $K_2S_4O_6$, entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Thiosulfat. Aus der wäßrigen Lösung wird das Salz durch Alkohol gefällt und durch Kristallisation gereinigt. Die Kristalle besitzen die Dichte 2,296. Thomsen erhielt für die Bildungswärme[266]) aus den Elementen 397,2, für die Lösungswärme[268]) in 500 Molen Wasser —13,15 Cal.

Die Leitfähigkeit bei 25⁰ bestimmte Hertlein[325]) (ber. auf $^1/_2$ $K_2S_4O_6$):

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	117,3	123,8	129,7	134,9	139,3	141,1.

Kaliumpentathionat, $K_2S_5O_6$, kann durch Verdunsten einer Lösung dargestellt werden, welche durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wäßrige schweflige Säure, Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefels und Zusatz der berechneten Menge Kaliumacetat erhalten wurde. Die Trennung von gleichzeitig entstehendem Tetrathionat kann leicht auf Grund der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte der beiden Salze mittels einer Mischung von Xylol und Bromoform bewirkt werden. Das Pentathionat schwimmt dann oben, während das Tetrathionat zu Boden sinkt. Das spezifische Gewicht des ersteren beträgt bei 20⁰ 2,1123. Für die Bildungswärme gibt Berthelot[321]) den Wert 390,1 für die Lösungswärme in 2030 Molen Wasser bei 9,5⁰ —13,1 Cal an.

Die Dichte der Lösungen fand Hertlein zu

Proz.:	1,671	4,082	7,723	14,199
d_{20}^{20}:	1,01002	1,02467	1,04740	1,09025,

das Äquivalentleitvermögen bei 25° für die Verdünnungen

v =	32	64	128	256	512	1024
zu Λ =	113,5	120,1	125,8	130,6	134,4	138,2.

Nach Debus[328]) kann aus der Mutterlauge des Pentathionats noch ein Hexathionat erhalten werden, das noch leichter unter Schwefelabscheidung zersetzbar sein soll als das Pentathionat. Im übrigen gelten für das chemische Verhalten der Polythionate die gleichen Beziehungen wie für die Natriumsalze.

Für die Bildung von amido-, imido- und nitrilosulfosaurem Kalium aus den betreffenden Barium- oder Ammoniumsalzen oder direkt bei der Behandlung von Kaliumnitrit mit Schwefeldioxyd unter den geeigneten Versuchsbedingungen gelten die bei den Natriumsalzen (S. 277) erwähnten Beziehungen. Bei Gegenwart von Kalilauge können Verbindungen, die sich vom hydroxylamindisulfosaurem Kalium ableiten, gewonnen werden. Bei der Oxydation der Stammsubstanz, des hydroxylamindisulfosauren Kaliums $NOH(SO_3K)_2$ selbst mittels Chlor, Ozon usw. entsteht stickoxyddisulfosaures Kalium der Formel $NO(SO_3K)_2$, das in bezug auf die Wertigkeit des Stickstoffs dem Stickstoffdioxyd entspricht und nach Hantzsch und Semple[329]) dimolekular in einer violetten Modifikation und monomolekular in gelben Kristallen erhalten werden kann.

Beim Behandeln von Kaliumsulfit bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd mit Stickoxyd bildet sich stickoxydschwefligsaures Kalium, dem nach Hantzsch[330]) die Konstitutionsformel

$$O\begin{matrix} \diagup NOK \\ | \\ \diagdown NSO_3K \end{matrix}$$

zukommt. Beim Erwärmen der Verbindung, auch in wäßriger Lösung, findet Zersetzung unter Stickoxydulabspaltung statt. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam liefert die Substanz Hydrazin (Duden[331])).

Von **Kaliumseleniten** sind das Dikalium-, das Kaliumhydro- und das -pyroselenit beschrieben, jedoch nicht eingehender untersucht worden. Das Pyroselenit bildet nach Muthmann und Schäfer[332]) ein Monohydrat.

Kaliumselenat, K_2SeO_4, M.-G. 221,4, entsteht am besten bei der Elektrolyse von Selenit, das durch Behandeln von Kaliumcarbonat mit seleniger Säure gewonnen wurde, mit oder ohne Zusatz von Chromat, wie beim Natriumselenat (S. 278) beschrieben (E. Müller[333])). Das spezifische Gewicht bei 20° fand Tutton[334]) zu 3,066. Das Salz bildet rhombische Kristalle, deren Hauptbrechungsexponenten nach Topsoe und Christiansen[150]) für die D-Linie 1,5353, 1,5402 und 1,5450 betragen. Tutton fand die Werte 1,5352, 1,5390 und 1,5446.

Folgende Zahlen für die Löslichkeit des Kaliumselenates in Wasser sind nach Étard[335]) interpoliert:

Temp.:	—20	0	20	100°
Lösl.:	106	107,5	111	122,5 g in 100 g Wasser.

Tutton gibt bei 12° 115,0 g an. Die Dichte der 50prozentigen Lösung beträgt 1,5590. Aus der Lösung des Salzes scheidet sich nach dem Versetzen mit überschüssiger Selensäure ein saures Selenat ab.

Durch Elektrolyse einer mit Selensäure angesäuerten Kaliumselenatlösung haben Dennis und Brown[336]) bei 4° und einer Stromstärke von 2,5 bis 3 Amp. ein **Kaliumperselenat** erhalten. Als Kathode diente ein in einem

porösen Tiegel befindliches und so von der Anodenflüssigkeit getrenntes Platinblech.

Kaliumtellurat ist noch nicht bekannt.

Kaliumhyponitrit, $K_2N_2O_2$, wird am besten in entsprechender Weise wie das Natriumsalz durch Reduktion von Nitrit mittels Kaliumamalgam gewonnen, das auf 14 Mole Quecksilber 1 Mol Kalium enthält. Auch bei der elektrolytischen Reduktion wird es bei Verwendung einer Quecksilberkathode erhalten (Zorn[337]). Die Bildungswärme aus den Elementen wurde von Berthelot[338]) in wäßriger Lösung zu 116,2 Cal gemessen.

Kaliumnitrit, KNO_2, entsteht analog dem Natriumsalze durch Reduktion von Nitrat mit Blei, Eisen, S- oder C-haltigen Substanzen oder bei der Elektrolyse von Salpeter (s. z. B. Duparc, Couchet und Schlosser[339]). (Weitere Methoden siehe unter $NaNO_2$ S. 279.) Das feste Salz kristallisiert wasserfrei (Rây[340]), ist aber sehr zerfließlich und liefert schwach alkalisch reagierende Lösungen. Die Auflösung in Wasser erfolgt unter beträchtlichem Wärmeverbrauch. Bei der Bildung der Verbindung in wäßriger Lösung aus den Elementen werden nach Berthelot[341]) 88,9 Cal entwickelt. Die Löslichkeit des Salzes ist sehr groß. Nach Divers[342]) beträgt die von 100 g Wasser aufgenommene Menge bei 15,5° etwa 300 g.

Für die Dampfspannungsverminderung des Wassers auf Zusatz von Kaliumnitrit erhielt Tammann[45]) bei 100° die Zahlen:

$g\ KNO_2/100\ g\ H_2O$:	14,02	35,42	68,10	110,03	165,76	229,01
mm:	36,9	93,2	167,3	241,1	311,7	370,5.

Für das Äquivalentleitvermögen der Lösungen ergibt sich aus den Werten von Niementowski und Roszkowski[343]) bei 25°:

v:	32	64	128	256	512	1024	2048
Λ:	147,7	151,5	155,1	158,6	161,9	166,9	172,7.

In Alkohol ist KNO_2 sehr schwer löslich, so daß es aus der wäßrigen Lösung durch Alkoholzusatz abgeschieden werden kann.

Bei der elektrolytischen Reduktion wird es in Ammoniak oder Hydroxylamin übergeführt.

Kaliumnitrat, Kalisalpeter, KNO_3, M.-G. 101,11, kommt in der Natur als Auswitterung in trockenen Gegenden vor, wenn Ammoniak, Kaliumsalze und Luftsauerstoff bei Gegenwart von Bakterien miteinander zusammentreffen. In den „Salpeterplantagen“ werden Stoffe, die Kaliumcarbonat liefern, also Schutt und Holzasche, mit Dünger zusammengebracht und längere Zeit der Einwirkung des Sauerstoffs überlassen. Der Salpeter wird durch Umkristallisieren von den Verunreinigungen befreit. Die Kristallisation ist besonders durch die erhebliche Steigerung der Löslichkeit des Salpeters mit der Temperatur leicht durchzuführen. Da große Kristalle leicht Mutterlauge einschließen, ist es erforderlich, im Interesse größerer Reinheit der Substanz die Kristallisation zu stören und hierdurch ein feines Kristallpulver zu erzwingen.

In großen Mengen wird Kaliumnitrat durch Umsetzung von Chilisalpeter mit Kaliumsalzen, z. B. Kaliumchlorid, dargestellt. Von den aus den Ionen $K^\cdot$, $Na^\cdot$, NO_3' und Cl' zu bildenden Salzen besitzt das Natriumchlorid bei hohen, das Kaliumnitrat bei niedrigeren Temperaturen das kleinste Löslichkeitsprodukt, wie aus den Löslichkeitskurven folgt. Der beim Erkalten der Lösung sich abscheidende Salpeter wird durch Auslaugen mit gesättigter Kaliumnitratlösung, welche nur die Verunreinigungen aufnimmt, gereinigt.

Als gewöhnliche Verunreinigungen des Salzes kommen vornehmlich Natriumnitrat, Kaliumchlorid und Kaliumchlorat sowie -perchlorat (aus dem Chilisalpeter) in Betracht.

Das Kaliumnitrat kristallisiert dimorph, bei niedrigerer Temperatur ist die rhombische, bei höherer die rhomboedrische Form stabil. Der Umwandlungspunkt wird von verschiedenen Autoren auf Grund thermischer und optischer Messungen im Mittel zu 126^0 (van Eyck[344]) angegeben. Wallerant[345]) beschreibt zwei verschiedene rhomboedrische Modifikationen α und β, von welchen die letztere beim Abkühlen von α entsteht, aber nicht direkt aus der rhombischen Form zu erhalten ist. Das spezifische Gewicht des Kaliumnitrats kann im Mittel aus vielen Beobachtungen zu 2,092 angenommen werden (Clarke[60])). Retgers[61]) fand bei 16^0 2,109. Der Schmelzpunkt des Salzes wird von Person[346]), Carnelley[39]) und van Eyck[344]) übereinstimmend zu 339^0 angegeben. Die Zahlen anderer Beobachter schwanken zwischen 327 und 353^0, ergeben also im Mittel ebenfalls etwa 340^0. Die rhomboedrische Form des Nitrats schmilzt nach Roozeboom[354]) bei 334^0. Die Dichte der Schmelze beträgt zwischen 350^0 und 500^0: $2{,}044 - 0{,}0006 \cdot t$ (Lorenz, Frei und Jabs[346a])).

Die Erstarrungskurve der Gemische von Kalium- und Natriumnitrat hat Carveth[347]) untersucht:

$^0/_0$ KNO_3:	0	10	20	30	40	50	54,5	60	70	80	90	100
Temp.:	308	293	276	259	240	224	218	228	248	277	308	337^0.

Der niedrigste Punkt 218^0 entspricht der eutektischen Mischung. Mit Lithiumnitrat ergaben sich die Zahlen:

$^0/_0$ KNO_3:	0	65	100
Temp.:	253	132	337^0,

von denen die Temperatur 132^0 dem Eutektikum entspricht. Für das ternäre System $KNO_3 - NaNO_3 - LiNO_3$ zeigte sich die eutektische Mischung bei einem Gehalt von 54,54 KNO_3, 18,18 $NaNO_3$ und 27,27 $LiNO_3$ bei einer Temperatur von 120^0. Mit Ammoniumnitrat wurden von Wallerant[345]) sowohl beim Erstarren der geschmolzenen Gemische wie aus wäßriger Lösung verschiedene Arten von Mischkristallen erhalten. Für das System KNO_3—$TlNO_3$ endlich fand van Eyck[344]) die folgenden Erstarrungspunkte:

$^0/_0$ KNO_3:	0	4,6	9,9	14,6	15,4	19,8	22,7	39,8
Temp.:	206,1	197	188	182	191,8	217,5	242	$270{,}5^0$

$^0/_0$ KNO_3:	52,75	73,6	100
Temp.:	292,5	317	337^0.

Der eutektische Punkt liegt bei 182^0.

Die Wärmetönung bei der Umwandlung von 1 Mol Kaliumnitrat aus der rhomboedrischen in die prismatische Form wurde von Bellati und Romanese[348]) zu 1,19 Cal bestimmt. Für die molare Schmelzwärme fand Person[346]) 4,9 Cal. Die spezifische Wärme beobachtete Kopp[74]) zwischen 14 und 45^0 zu 0,232, Regnault[75]) zwischen 13 und 98^0 zu 0,2388, Person[346]) für das Salz in geschmolzenem Zustande zwischen 350 und 435^0 zu 0,3319 Cal. Für die elektrische Leitfähigkeit von 1 ccm des Salzes in festem Zustande liegen folgende Angaben vor:

Temp.:	30	100	200	300^0
Leitf.:	$0{,}312 \times 10^{-12}$	$0{,}568 \times 10^{-10}$	$0{,}106 \times 10^{-6}$	$0{,}340 \times 10^{-4}$ rez. Ohm
Autor:	Foussereau[252])			

Temp.:	250	300 °
Leitfähigkeit:	$0{,}2658 \times 10^{-4}$	$0{,}4996 \times 10^{-4}$ rez. Ohm.
Autor:	Graetz[349])	

Für den flüssigen Zustand oberhalb des Schmelzpunktes wurden die Werte gefunden:

Temp.:	342	355	336	380	350 °
Leitfähigkeit:	0,6910	0,7656	0,6910	0,8631	0,7261
Beobachter:	Braun[350])	Fousse-reau[252])	Graetz[349])		Bouty und Poincaré.[351])

Beim Schmelzpunkte selbst (333 °) fanden Lorenz und Kalmus[351a]) 0,6060 rez. Ohm. Die innere Reibung ergab sich bei der gleichen Temperatur für das geschmolzene Salz zu 0,02970.

Die Leitfähigkeit der Gemische von geschmolzenem KNO_3 und $NaNO_3$ hat Bogorodski[352]) untersucht.

Für die Hauptbrechungsexponenten der Kristalle ergaben sich nach Schrauf[353]) die Werte für die D-Linie: 1,3346, 1,5056 und 1,5064.

Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Salpeters gegen Luft hat Quincke[64]) mittels der Tropfenmethode zu 69,8 dynen/cm gemessen.

Für die Bildungswärme von KNO_3 aus den Elementen fand Thomsen[266]) 119,5, Berthelot[341]) 119 Cal. Die Neutralisationswärme beim Vermischen von 1 Mol HNO_3 mit 1 Mol KOH fand Thomsen zu 13,77, Berthelot[313]) zu 13,8 Cal; dies ist der typische Wert für die Wasserbildung aus starken Säuren und Basen. Für die Lösungswärme von 1 Mol KNO_3 in 200 Molen Wasser gibt Thomsen[268]) —8,5 Cal an. Berthelot[255]) erhielt bei Verwendung von 280 bis 560 Molen Wasser bei 10 bis 15° —8,3 Cal. Für die elektrolytische Dissoziationswärme bei 35° berechnet sich aus dem Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit für die $^1/_{10}$-normale Lösung +0,136 Cal (Arrhenius[90])).

Das Salz ist diamagnetisch und weist Triboluminieszenz auf.[290])

Entsprechend der erheblichen Wärmeabsorption bei der Auflösung des Kaliumnitrats in Wasser nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur beträchtlich zu. Hydrate sind nicht bekannt. Der eutektische Punkt zwischen Eis und rhombischen Kristallen liegt bei —2,9° und einem Gehalt von 12,2 g KNO_3 in 100 g Wasser. Für die Löslichkeit gelten folgende Werte nach Andreae[95]) (g in 100 g H_2O):

Temp.:	0	10	20	30	40	50	60 °
Lösl.:	13,27	20,89	31,59	45,85	63,90	85,51	109,88.

Für höhere Temperaturen sind die Zahlen nach Angaben Berkeleys[97]) interpoliert:

Temp.:	70	80	90	100 °
Lösl.:	138	169	204	246 g in 100 g Wasser.

Tilden und Shenstone[258]) erhielten bei 125° den Wert 494 g. Étard[335]) hat für die Löslichkeit des Salzes oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes Interpolationsformeln aufgestellt. Für die rhomboedrische Form als Bodenkörper gilt in dem Intervall 125—338° die Beziehung y (Gewichtsproz.) $= 80{,}0 + 0{,}0938\,(t - 125)$, der sich die bis 283° ausgeführten Bestimmungen gut anschließen.

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung bei 745 mm Druck wird von

Berkeley[97]) zu 114,1° bei einem Gehalt von 311 g angegeben. Auch für das Kaliumnitrat hat Smits[355]) in Bestätigung der Theorie von Roozeboom[356]) (s. unter $NaClO_3$ S. 258) einen zweiten Siedepunkt der gesättigten Lösung realisieren können, der bei 331° liegt.

Für die Siedetemperaturen ungesättigter KNO_3-Lösungen führt Gerlach[104]) die Zahlen an:

Temp:	101	102	103	104	105	106	107	108°
g/100 g H_2O:	15,2	31,0	47,5	64,5	82,0	101,0	120,5	141,5

Temp.:	109	110	111	112	113	114	115°
g/100 g H_2O:	164,0	188,5	215,0	243,0	274,0	306,0	338,5.

Die Dichte von KNO_3-Lösungen hat Kremers[98]) gemessen:

Proz.:	4,87	9,62	14,04	17,97	21,49
$d_{19,5}^{19,5}$:	1,0307	1,0617	1,0919	1,1197	1,1455.

Für die spezifische Zähigkeit der Normallösung fand Arrhenius[170]) bei 17,6° 0,959, Mützel[358]) bei 20° 0,9916. Wagner[297]) fand bei 25°:

Mol KNO_3/lit:	1/1	1/2	1/4	1/8
Spez. Zähigk.:	0,9753	0,9822	0,9870	0,9921.

Für den Diffusionskoeffizienten ergab sich aus Versuchen von Thovert[133]) bei 17,6°:

Konz.:	3,9	1,4	0,3	0,02 Mol/Liter
Diff.-Koeff.:	0,89	1,10	1,26	1,28 qcm/Tage

(vgl. Graham[134])).

Für die Tensionsverminderung des Wassers auf Zusatz von Kalisalpeter erhielt Smits[106]) bei 0° die Werte:

g/100 g H_2O:	0,4047	1,467	6,067	9,367
mm:	0,00611	0,01504	0,06932	0,10071.

Von den bei 100° von Tammann[45]) angegebenen Dampfdruckerniedrigungen seien die folgenden herausgegriffen:

g/100 g H_2O:	4,03	7,60	25,04	68,43	122,79	178,94	216,09
mm:	8,2	16,1	48,0	112,1	169,5	215,8	244,6.

Aus Messungen des Dampfdruckes (f″) bei 25° von Lösungen von c g KNO_3 auf 100 g H_2O (Dampfdruck des reinen Wassers f = 23,76 mm) berechneten Lincoln und Klein[357]) die relative Dampfdruckerniedrigung ($\mu = (f - f'')/f \cdot c$) und das scheinbare Molekulargewicht (M) des KNO_3 in der Lösung:

c	f″	μ	M
21,77	22,49	2,46	69,4
10,45	23,09	2,70	64,8,

entsprechend Dissoziationsgraden von 46 und 56 Proz.

Für die Gefrierpunktserniedrigungen wäßriger KNO_3-Lösungen liegen u. a. Bestimmungen von Loomis[112]) vor (c′ = g KNO_3/100 ccm Lsg; C′ = Mol/lit; t = Gefrierp.; Δ = ber. mol. Depression):

c′:	0,1012	0,2024	0,506	1,012	2,024
t:	—0,0346	—0,0703	—0,1705	—0,3314	—0,6388°
C′:	0,0100	0,0200	0,0500	0,100	0,200
Δ:	3,5	3,5	3,41	3,31	3,19°.

Bei höheren Konzentrationen fanden Jones, Barnes und Hyde[117]):

c':	2,530	5,060	7,589	10,119
t:	—0,771	—1,470	—2,107	—2,656°
C':	0,250	0,500	0,750	1,000
Δ:	3,08	2,94	2,81	2,66°.

Für die Siedepunktserhöhungen t wäßriger Lösungen von c g KNO_3 auf 100 g H_2O (= C Mol auf 1000 g) liegen folgende Angaben vor (Δ = ber. mol. Erh.):

c:	t:	C:	Δ:	Autor:
0,505	0,051°	0,0499	1,0°	Smits[106])
1,010	0,095	0,0998	0,95	"
2,789	0,248	0,276	0,90	Kahlenberg[107])
9,22	0,797	0,911	0,87	Landsberger[359])
19,74	1,603	1,951	0,822	Kahlenberg[107])
35,54	2,710	3,512	0,772	"
53,37	3,795	5,274	0,720	"
70,76	4,677	6,993	0,669	"

KNO_3 verhält sich demnach der Theorie entsprechend. Die molare Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung nehmen mit steigender Konzentration ab und entsprechen in den verdünntesten Lösungen einer sehr weitgehenden Dissoziation.

Für das spezifische (κ) und Äquivalentleitvermögen (Λ) wäßriger KNO_3-Lösungen von P Proz. (= C Mol/lit) bei 18°, die Dichte und den Temperaturkoeffizienten a der Leitfähigkeit folgt aus den Angaben von Kohlrausch[44]):

P:	C:	d_4^{18}:	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$:	Λ:	a:
5	0,509	1,0305	454	89,2	0,0208
10	1,051	1,0632	839	79,8	0,0205
15	1,626	1,097	1186	72,9	0,0202
20	2,240	1,133	1505	67,2	0,0197
22	2,496	1,148	1625	65,1	0,0194.

Die Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten KNO_3-Lösungen von n Mol/lit von Kohlrausch und Maltby[124]) können zur Berechnung der Dissoziationsgrade α dienen (18°):

n:	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01
Λ:	126,50	125,50	125,18	124,44	123,65	122,60	120,47	118,19
100 α:	100	99,2	99,0	98,4	97,8	96,9	95,2	93,4
n:	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	3
Λ:	115,21	109,86	104,79	98,74	89,24	80,46	69,4	61,3
100 α:	91,1	86,9	82,8	78,1	70,5	63,6	54,9	48,5.

Bei 25° maß Ostwald[125]) die Leitfähigkeit bei den Verdünnungen:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	128,0	132,4	136,4	139,5	141,7	141,8.

Für die Temperaturkoeffizienten zwischen 18 und 52° fand Arrhenius[90])

für die Normalitäten	0,001	0,01	0,1	0,5
die Werte:	0,0222	0,0223	0,0220	0,0218.

Für die Überführungszahl des Anions gibt Hittorf[130]) die Werte:

Mol/lit:	1,6	2,1	1	0,3	0,1
Temperatur:	9	12	11	7	8°
Überführ.-Zahl:	0,450	0,479	0,487	0,494	0,497.

Die Brechungsexponenten n von KNO_3-Lösungen bei 21° für die D-Linie erhielt Borgesius[156]) bei den Konzentrationen $p = 2{,}593$ und 0,639 Proz. zu $(n - n_0)/p = 0{,}000941$ und 0,000948.

Für die spezifische Wärme von KNO_3-Lösungen wurde gefunden:

Proz.:	18,4	18,4	16,7	16,7
Temp.:	18—52	18	15—56	17—89°
Spez. Wärme:	0,8328	0,832	0,846	0,868
Autor:	Marignac[158])	Thomsen[157])	Teudt[298])	

Proz.:	10	4,7	2,7
Temp.:	27—59	—	18°
Spez. Wärme:	0,8997	0,9530	0,966
Autor:	Winkelmann[360])	Person[361])	Thomsen.[157])

Die Löslichkeitsbeeinflussung von Kaliumnitrat durch gleichionige Verbindungen hat Touren[136a]) studiert. Von seinen Zahlen seien die folgenden auf Zusatz von Kaliumchlorid bei 25,2° beobachteten Werte wiedergegeben:

KCl:	0	0,26	0,66	1,35	2,08	2,78	3,04	Mol/lit
Lösl. von KNO_3:	3,217	3,086	2,853	2,510	2,218	2,015	1,946	„ .

Für die umgekehrte Wirkung, Löslichkeitserniedrigung von KCl durch KNO_3, ergeben sich folgende Zahlen bei 25,2°:

KNO_3:	0	0,136	0,318	0,902	1,212	1,397	1,805	Mol/lit
Lösl. von KCl:	4,18	4,11	4,07	3,93	3,85	3,81	3,70	„ .

Trägt man die Mengen der beiden Salze in ein Koordinatensystem ein, so erhält man für die Löslichkeitsbeeinflussungen zwei sich schneidende Kurven. Der Schnittpunkt entspricht dem Gleichgewicht zwischen 4 Phasen, nämlich den beiden festen Salzen, Lösung und Dampf.

Die Löslichkeitserniedrigung von Kaliumnitrat durch Kaliumbromid ergab sich übereinstimmend mit der durch KCl. Daraus folgt, daß die molare Löslichkeitserniedrigung durch Zusatz gleichioniger Stoffe auch für leichtlösliche Salze gleich ist, während dies bisher nur für schwerlösliche Substanzen nachgewiesen war.

Für die Löslichkeit von Kaliumnitrat in Wasseralkoholgemischen beobachtete Schiff[310]) bei 15° (g in 100 g Lösungsmittel):

Alkohol:	10	20	30	40	50	60	80 Proz.
Lösl.:	15,2	9,3	5,9	4,5	2,9	1,7	0,4.

Gérardin[140]) gibt die folgenden Werte an, aus denen gleichzeitig die Abhängigkeit der Löslichkeit von Temperatur und Konzentration des Alkohols hervorgeht:

Alkohol:	5,2	5,2	5,2	15,4	15,4	15,4 Proz.
Temp.:	12	21	62	10	20	62°
Lösl.:	18,1	25,0	95,7	10,2	16,3	73,4
Alkohol:	35	35	35	65	65	65 Proz.
Temp.:	14	25	65	12	33	57°
Lösl.:	5,4	9,0	36,2	1,61	3,62	6,97.

In Acetonwassergemischen erhielt Bathrick[362]) bei 40°:

Aceton:	0,0	8,5	16,8	25,2	34,3	44,1	53,9	64,8	76,0	87,6 Proz.
KNO_3:	64,5	51,3	38,9	22,8	24,7	17,0	11,9	7,2	3,0	0,7 „

Die Tension von n-Ammoniak bei 25° in 0,0-, 0,5-, 1- und 1,5-normalen Kaliumnitratlösungen haben Abegg und Riesenfeld[51]) zu 13,45, 14,59, 15,61 und 16,75 mm bestimmt.

Wie aus den Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens (Kahlenberg und Schlundt[363])) sowie der Gefrierpunktserniedrigungen (Lespieau[170])) von Lösungen des Salzes in flüssigem Cyanwasserstoff hervorgeht, ist das Kaliumnitrat in diesen Lösungen weitgehend dissoziiert. Das starke Dissoziationsvermögen der wasserfreien Blausäure entspricht ihrer hohen Dielektrizitätskonstante. Die Lösungen in flüssigem Ammoniak leiten weniger gut.

Beim Erhitzen gibt Kaliumnitrat Sauerstoff ab und geht hierbei in Nitrit über. Die Reaktion besitzt historische Bedeutung, da Scheele auf diesem Wege zum erstenmal reinen Sauerstoff gewonnen hat. Infolge der Leichtigkeit der Sauerstoffabgabe findet der Salpeter Verwendung als Oxydationsmittel, zumal wenn es sich um Verbrennungen unter Luftabschluß handelt, d. h. in explosiven Gemischen, vor allem im gewöhnlichen Schießpulver. Durch die Entdeckung der modernen organischen Explosivstoffe, Nitroglyzerin, Nitrozellulose usw., ist freilich die Bedeutung des Schwarzpulvers sehr verringert worden.

Das Pulver setzt sich aus Salpeter, Kohle und Schwefel zusammen. Das Verhältnis entspricht ungefähr der Gleichung

$$2KNO_3 + S + 2C = K_2SO_4 + N_2 + 2CO.$$

Da aber stets etwas Kohle unverändert bleibt, oder aus dem Kohlenoxyd neben Kohlendioxyd in geringer Menge entsteht, verwendet man zweckmäßig von vornherein einen kleinen Überschuß von Kohle, so daß etwa 75 Teile Salpeter mit 10 Schwefel und 15 Kohle vermischt werden. Die Materialien müssen besonders rein sein, die Kohle aschefrei, leicht entzündlich und der Schwefel frei von Schwefeldioxyd. Man verwendet daher stets Stangenschwefel, da amorpher Schwefel etwa in Form von Schwefelblumen stets etwas SO_2 enthält. Die Kohle wird durch Verkohlen von harzfreiem Holz (namentlich Faulbaum) hergestellt. Nach Ostwald[364]) beträgt die Reaktionswärme bei idealer Verbrennung im Sinne der oben erwähnten Gleichung 686 Joule. Bei vollständiger Umwandlung der Wärme in kinetische Energie würde 1 g Pulver einem Geschoß von 1 kg die Geschwindigkeit 1,6 km/Sek. erteilen. Natürlich ist die tatsächliche Wirkung viel geringer, da die Pulvergase noch heiß das Geschützrohr verlassen. Zudem ist eine Berechnung nicht durchführbar, da der Betrag der freien Energie der Reaktion nicht bekannt ist.

Mit Salpetersäure vermag das Kaliumnitrat **saure Nitrate** zu bilden, deren Gleichgewichtsverhältnisse Groschuff[365]) studiert hat. Es konnte ein Dinitrat $KNO_3 \cdot HNO_3$ und ein Trinitrat $KNO_3 \cdot 2HNO_3$ isoliert werden. Für beide Salze wurden die Löslichkeitskurven festgelegt. Aus den Diagrammen folgt, daß das Dinitrat zwischen 22 und 28° stabil ist. Der Schmelzpunkt des Trinitrats und der eutektische Punkt für Di- und Trinitrat liegt bei 22°. Bei 28—29° findet Umwandlung des Dinitrats in neutrales Salz und saure Lösung statt. Bei Gegenwart von Wasser wird das Dinitrat stets zersetzt. Das Trinitrat ist beim Zusammenbringen mit Wasser unter bestimmten Bedingungen von Temperatur und Konzentration beständig, während es anderenfalls unter Ausscheidung von neutralem Salz zersetzt wird. Die Gleichgewichtsverhältnisse lassen sich am besten an Hand der Diagramme

übersehen, die die Löslichkeit der drei Salze in Wasser und in Salpetersäure wiedergeben.

Kaliumhypophosphit, KH_2PO_2, kann beim Behandeln von alkoholischem Kali mit Phosphor aus der alkalischen Lösung erhalten werden. Die Eigenschaften des Salzes wie der übrigen folgenden Salze der Phosphorsäuren entsprechen durchaus denen der Natriumsalze.

Kaliumphosphite, Mono- und Dikaliumhydrophosphit, das Pyrophosphit und die **Kaliumhypophosphate** von Salzer bilden sich nach den bei den Natriumsalzen angegebenen Methoden (s. S. 286).

Kaliumphosphate. Trikaliumorthophosphat, K_3PO_4, wird bei der technischen Verwertung von Thomasschlacken erhalten. Zu diesem Zwecke werden die Schlacken oder auch in der Natur vorkommende unlösliche Phosphate (z. B. des Calciums) mit Kohle und Kaliumsulfat zusammen erhitzt. Das gebildete Kaliumsulfid kann durch Zusatz von Phosphorsäure ebenfalls in Phosphat umgewandelt werden, oder die Trennung wird durch Fällen des Phosphats mit Alkohol ausgeführt.

Die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen in wäßriger Lösung beträgt nach Berthelot[341]) 483,6 Cal. Die Lösung reagiert infolge weitgehender hydrolytischer Spaltung stark-alkalisch.

Die kubischen Ausdehnungskoeffizienten α der Lösungen hat Forch[315]) gemessen:

Temp.:	0—5	5—10	10—15	15—20	20—25	25—30°
$\alpha \cdot 10^6$ für c = 9 Proz.:	209	243	279	310	344	365
„ „ c = 18 Proz.:	326	340	356	377	394	409.

Das Dikaliumhydrophosphat, K_2HPO_4, wurde bisher nur in Lösung durch Neutralisation von Kaliumcarbonat mit Phosphorsäure bei Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator gewonnen. Die Bildungswärme der Verbindung in wäßriger Lösung fand Berthelot[341]) zu 429,2 Cal. Für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Lösungen erhielt Forch[315]):

Temp.:	0—5	5—10	10—15	15—20	20—25°
$\alpha \cdot 10^6$ für c = 7 Proz.:	153	196	236	272	311
desgl. c = 28 Proz.:	338	349	363	379	390

Temp.:	25—30	30—35	35—40°
$\alpha \cdot 10^6$ für c = 7 Proz.:	344	374	404
desgl. c = 28 Proz:	405	418	432.

Die Lösungen reagieren gegen Lackmus schwach alkalisch, gegen Phenolphtaleïn annähernd neutral, da das HPO_4''-Ion mit $H^\cdot$ und OH' in neutraler Lösung annähernd im Gleichgewicht steht.

Das wichtigste Kaliumsalz der Orthophosphorsäure ist das Kaliumdihydrophosphat, KH_2PO_4, das z. B. beim Behandeln von Calciumphosphat mit Kaliumhydrosulfat und Schwefelsäure unter Abscheidung von Gips sich bildet. Es kristallisiert in doppeltbrechenden Kristallen, deren spezifisches Gewicht von Krickmeyer[62]) bei 20° zu 2,338, von Muthmann[259]) bei 9,2° zu 2,3325 bestimmt wurde, und die bei 96° schmelzen (Tilden[366])). Die Brechungsexponenten für die D-Linie betragen für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl nach Topsoe und Christiansen[150]) 1,5095 und 1,4684. Die spezifische Wärme des kristallisierten Salzes ermittelte Kopp[74]) zwischen 17 und 48° zu 0,208. Für die Wärmetönung bei der Bildung des

Salzes in wäßriger Lösung fand Berthelot[341]) 374,4 Cal. Die Lösungswärme bestimmte Graham[367]) zu —4,85 Cal.

Tammann[45]) studierte die Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes bei 100° auf Zusatz der folgenden Mengen KH_2PO_4 zu 100 g H_2O:

g:	13,52	23,70	47,85	67,70	89,44	89,76
mm:	19,2	30,2	54,8	72,8	92,3	92,7.

Den kubischen Ausdehnungskoeffizienten α von KH_2PO_4-Lösungen hat Forch[315]) bei folgenden Konzentrationen gemessen:

Temp.:	0—5	5—10	10—15	15—20	20—25°
$\alpha \cdot 10^6$ für c = 6,5 Proz.:	95	148	197	242	283
desgl. c = 12,5 Proz.:	168	208	244	283	316

Temp.:	25—30	30—35	35—40°
$\alpha \cdot 10^6$ für c = 6,5 Proz.:	321	358	391
desgl. c = 12,5 Proz.:	344	374	404.

Die Gefrierpunktserniedrigungen t wäßriger Lösungen von c g KH_2PO_4 auf 100 g H_2O (= CMol/1000 g H_2O) ergeben sich nach Beobachtungen von Loomis[210]) (Δ = ber. mol. Depression):

c:	0,2730	0,6834	1,370	2,751
t:	—0,0720	—0,1740	—0,3365	—0,6434°
C:	0,02004	0,0502	0,1006	0,2020
Δ:	3,59	3,47	3,35	3,19°.

Das Salz ist also der Hauptsache nach nur in zwei Ionen gespalten. Indessen wird aus dem Anion H_2PO_4' genügend H-Ion abgespalten, um saure Reaktion der Lösung zu bewirken.

Für die Dichte, spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ bei 18° und den Temperaturkoeffizienten a des Leitvermögens wäßriger KH_2PO_4-Lösungen gibt Kohlrausch[44]) die Zahlen:

Proz.	Mol/lit.	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	a
5	0,380	1,0341	238	0,0220
10	0,785	1,0691	400	0,0222
15	1,222	1,1092	584	0,0227.

Foster[368]) untersuchte in verdünnteren Lösungen das Äquivalentleitvermögen, berechnet auf $^1/_3$ KH_2PO_4, bei 18°:

n:	0,001	0,002	0,006	0,01	0,03	0,05	0,1	0,5	1,0
Λ:	31,7	31,2	30,1	29,5	28,2	27,8	26,7	23,2	21,4.

Kaliumpyrophosphat, $K_4P_2O_7$, bildet sich beim Erhitzen von Dikaliumorthophosphat oder beim Behandeln von wasserfreier Phosphorsäure mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol. Die spezifische Wärme wurde von Regnault[75]) zwischen 17 und 98° zu 0,1910 ermittelt. Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert infolge von Hydrolyse schwach alkalisch. Von Hydraten des Salzes ist eines mit drei Molekeln Wasser beschrieben worden.

Bezüglich der **Metaphosphate** des Kaliums gelten die bei den Natriummetaphosphaten dargestellten Beziehungen. Die Dichte des Kaliummonometaphosphats KPO_3 wird von Clarke[60]) bei 14,5° zu 2,258 angegeben. Für die Leitfähigkeit des Tetrametaphosphats fand Warschauer[369]) bei 19,6°:

v:	5	10	20	40	80	160	320	640	1280
Λ:	62,6	70,5	78,6	81,5	95,7	103,9	112,3	118,8	122,8.

Kaliumarsenit, K_3AsO_3, ist sehr zersetzlich[368a]); dagegen läßt sich aus Lösungen, die überschüssige arsenige Säure enthalten, durch Alkoholüberschichtung ein Salz der diarsenigen Säure[368b]) kristallisiert erhalten, das Pasteursche Kaliumhydrodiarsenit $KHAs_2O_4$.[368c])

Kaliumarsenate. Die Bildungswärmen aus den Elementen in wäßriger Lösung wurden von Berthelot[341]) für das Trikaliumarsenat K_3AsO_4 zu 396,2, für das Dikaliumsalz K_2HAsO_4 zu 339,8, für das Monokaliumsalz KH_2AsO_4 zu 234,0 Cal bestimmt. Das spezifische Gewicht des Monokaliumarsenats KH_2AsO_4 gibt Schroeder[38]) bei Zimmertemperatur zu 2,851, Muthmann[259]) bei 9,15° zu 2,8675 an. Die spezifische Wärme desselben Salzes fand Kopp[74]) zwischen 16 und 46° zu 0,175. Die Lösungswärme beträgt nach Graham[367]) —4,9 Cal. Die Brechungsexponenten für die D-Linie ergaben sich aus Versuchen von Topsoe und Christiansen[150]) für den ordentlichen Strahl zu 1,5674, für den außerordentlichen zu 1,5179.

Für die Tensionserniedrigung des Wassers von 100° durch den Zusatz von KH_2AsO_4 erhielt Tammann[45]) die Werte:

g/100 g H_2O:	14,50	24,55	41,52	66,24	70,04	83,28
mm:	17,0	26,7	42,6	64,7	67,7	79,7.

Das molare Leitvermögen der wäßrigen Lösung von KH_2AsO_4 wurde von Walden[48]) bei 25° für die folgenden Verdünnungen bestimmt:

lit./Mol:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	93,9	97,6	100,3	102,6	104,7	106,3.

Die spezifische Wärme des Kaliummetaarsenats $KAsO_3$ wird von Regnault[75]) zwischen 17 und 99° zu 0,1563 angegeben.

Kaliumcarbonat, K_2CO_3, M-G. 138,19, findet sich namentlich in der Asche von Holz und anderen Pflanzenteilen (Pottasche) und wird hieraus durch Auslaugen gewonnen. Die Bedeutung der Pottasche als Ausgangsmaterial für die Gewinnung anderer Kaliumsalze ist freilich seit der Erschließung der großen Kalilager zu Staßfurt usw. erheblich zurückgegangen, so daß man heute umgekehrt Kaliumcarbonat im großen aus dem Chlorid durch Elektrolyse oder in einem der Sodagewinnung nach Le Blanc nachgebildeten Verfahren darstellt. Als praktisch durchführbar hat sich ferner eine Methode bewährt, nach welcher Kaliumchlorid mit Magnesiumcarbonat bei Gegenwart von Wasser und Kohlendioxyd im Sinne der Gleichung umgesetzt wird:

$$3\,MgCO_3 + 2\,KCl + CO_2 + H_2O = 2\,MgKH(CO_3)_2 + MgCl_2\,.$$

Das Doppelsalz scheidet sich ab, während das Magnesiumchlorid in Lösung geht. Das Kaliummagnesiumcarbonat, das sich über sein ganzes Existenzgebiet im Umwandlungsintervall befindet[369b]), spaltet sich beim Behandeln mit heißem Wasser nach folgender Gleichung:

$$2\,MgKH(CO_3)_2 = 2\,MgCO_3 + K_2CO_3 + CO_2 + H_2O\,.$$

Das Kohlendioxyd und ein Teil des Magnesiumcarbonats werden also regeneriert und können von neuem in den Betrieb zurückgeleitet werden. Wesentlich ist dabei die Anwendung des Magnesiumcarbonats in Form seines Trihydrats.

Von technischer Bedeutung sind ferner die Darstellung aus Melassenschlempe und aus dem Schweiß der Schafwolle. Auch hierbei handelt es sich im wesentlichen um Auslaugeverfahren.

Das feste Kaliumcarbonat bildet eine weiße Masse vom spezifischen Gewicht 2,29 im Mittel älterer Messungen (Clarke[60], Schroeder[35]); Berkeley[369a] fand bei 17,00° die Dichte zu 2,3312. Für die Dichte des geschmolzenen Salzes gibt Brunner[65] die Interpolationsformel: $d_t = 1{,}900 - 0{,}00046\,(t - 900^0)$.

Für den Schmelzpunkt von Kaliumcarbonat liegen folgende Angaben vor:

Schmelzp.:	878,6	885	887,5	897,7	873,1	897,3°
Beobacht.:	V. Meyer, Riddle, Lamb[66]	Le Chatelier[251]	Mc. Crae[68]			

880	894	900°
Ramsay, Eumorfopoulos[69]	Hüttner u. Tammann[70]	Arndt.[71]

Bei 410° zeigt es einen Umwandlungspunkt[70], wobei $^1/_{19}$ der Schmelzwärme latent wird.

Die spezifische Wärme von K_2CO_3 bestimmte Kopp[74] zwischen 17 und 47° zu 0,206, Regnault[75] zwischen 23 und 99° zu 0,2162. Die elektrische Leitfähigkeit des reinen Salzes in geschmolzenem Zustande beträgt nach Braun[350] bei 1150° 0,2285 rez. Ohm für 1 ccm (vgl. Arndt[71]). Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Salzes gegen Luft hat Quincke[64] nach der Tropfenmethode zu 160,2 dynen/cm gefunden.

Kaliumcarbonat ist diamagnetisch.

Von Hydraten werden ein Monohydrat (0,5-Hydrat?), ein Dihydrat (1,5-Hydrat?) und ein Trihydrat (4-Hydrat?) angegeben. Das Dihydrat bildet monokline Kristalle vom spezifischen Gewicht 2,043 bei Zimmertemperatur (Gerlach[371]).

Für die Bildungswärme von K_2CO_3 aus den Elementen gibt Thomsen[266] 281,1, Berthelot[370] 278,8 Cal an. Bei der Bildung von festem K_2CO_3 aus K_2O und CO_2 werden 94,3 Cal frei (de Forcrand[370a]). Für die Neutralisationswärme von 1 Mol H_2CO_3 mit 2 Molen KOH fand Berthelot 20,2 Cal.

Die Lösungswärme für das Anhydrid fand Thomsen[268] in 400 Molen Wasser zu +6,5 Cal. Den gleichen Wert geben Berthelot und Ilosvay[87] für die Auflösung in 100 Molen Wasser bei 15°. Für das Monohydrat erhielt Thomsen[372] bei Anwendung von 400 Molen Wasser +4,3, für das Dihydrat —0,38 Cal. Berthelot[370] gibt für letzteres den Wert —0,24 Cal. Hieraus berechnen sich die Hydratationswärmen bei der Bildung des Dihydrats zu 6,87 (Thomsen), bez. 7,0 Cal (Berthelot). Zur Messung der Verdünnungswärme ging Thomsen[373] aus von einer Lösung, die 1 Mol K_2CO_3 in 10 Molen Wasser enthielt, und beobachtete beim Verdünnen auf

	50	100	200	400 Mole
die Wärmetönungen	—0,122	—0,406	—0,598	—0,749 Cal.

Wäßrige Lösungen. Gleichgewichte zwischen den Hydraten. Die Beziehungen zwischen den Hydraten des Kaliumcarbonats und ihre Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt. Nach der kritischen Zusammenstellung von Meyerhoffer[374] liegt der eutektische Punkt für Eis und das wasserreichste Hydrat (3 oder 4?) bei —36,5° und 65,5 g K_2CO_3 in 100 g Wasser. Der Umwandlungspunkt in das Dihydrat wurde bei —6,8° beobachtet. Bei höheren Temperaturen ist in gesättigten Kaliumcarbonatlösungen das Dihydrat Bodenkörper. Die Löslichkeiten bei 0 und 25° sind von Meyerhoffer, die übrigen Zahlen von Mulder[375] bestimmt (g K_2CO_3 in 100 g H_2O):

Temp.:	0	25	30	40	50	60	70°
Lösl.:	105	113,5	114	117	121	127	133

Temp.:	80	90	100	110	120	130°
Lösl.:	140	147	156	167	181	196.

Bei noch höheren Wärmegraden dürften die noch niedrigeren Hydrate die stabile Form bilden.

Für die Siedetemperaturen von K_2CO_3-Lösungen fand Gerlach[104]):

Temp.:	101	102	103	104	105	110°
g/100 g H_2O:	11,5	22,5	32	40	47,5	78,5
Temp.:	115	120	125	130	133	133,5°
g/100 g H_2O:	103,5	127,5	152,5	181,5	199,5	202,5.

Für das spez. Gewicht bei 15° ergaben sich die Werte[376]):

Proz.:	5	10	15	20	25	30	35
d_{15}^{15}:	1,0457	1,0928	1,1418	1,1929	1,2458	1,3011	1,3589

Proz.:	40	45	50
d_{15}^{15}:	1,4187	1,4804	1,5441.

Die innere Reibung einer n-K_2CO_3-Lösung bei 17,6° gibt Arrhenius[170]) zu 1,142 an. Kanitz[216]) fand bei 25° die Zahlen:

Normalität:	1/1	1/2	1/4	1/8
Spez. Zähigk.:	1,1667	1,0784	1,0391	1,0192.

Für die Tensionsverminderung des Wassers bei 100° durch gelöstes K_2CO_3 fand Tammann[45]):

g/100 g H_2O:	13,62	22,45	34,46	57,35	66,42	114,33	146,01
mm:	29,7	52,2	85,3	159,9	198,1	361,6	418,1.

Die Gefrierpunktserniedrigungen t wäßriger Lösungen von c′ g K_2CO_3 in 100 ccm Lsg. (= C′ Mol/lit.) hat Loomis[112]) gemessen (Δ = ber. mol. Depression):

c′:	0,1383	0,2766	0,6915	1,3830	2,766
t:	—0,0507	—0,0986	—0,2356	—0,4540	—0,870°
C′:	0,0100	0,0200	0,0500	0,100	0,200
Δ:	5,1	4,93	4,71	4,54	4,39°.

Das Salz zerfällt also in drei Ionen.

Für die Dichte wäßriger K_2CO_3-Lösungen von P Proz. (= C g-Äquiv./lit.), ihre spezifische ($\varkappa$) und äquivalente (Λ) Leitfähigkeit bei 15° und den Temperaturkoeffizienten a des Leitvermögens erhielt Kohlrausch[44]) die Werte:

P	C	d_4^{15}	$10^4 \cdot \varkappa_{15}$	Λ	a
5	0,756	1,0449	561	74,2	0,0221
10	1,579	1,0919	1038	65,7	0,0212
20	3,448	1,1920	1806	52,4	0,0210
30	5,641	1,3002	2222	39,4	0,0219
40	8,198	1,4170	2168	26,45	0,0246
50	11,157	1,5428	1469	13,16	0,0318.

Für verdünntere (n-normale) Lösungen ergaben sich bei 18° die Werte (Kohlrausch und Grüneisen[305])):

n:	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1	0,2
Λ:	133,0	128,3	120,6	115,5	109,2	105,7	100,7	94,1	87,4

n:	0,3	0,5	1	2	3	4	5	7	10
Λ:	83,2	77,8	70,7	62,3	55,6	49,2	42,9	32,0	18,1.

Die spezifische Wärme der 3,7prozentigen Lösung bestimmte Marignac[158]) zwischen 21 und 52° zu 0,9543, die der 43,4prozentigen Lösung zu 0,6248.

Den Diffusionskoeffizienten von K_2CO_3 hat Schuhmeister[132]) bei 10° in der dreifach normalen Lösung zu 0,60 qcm/Tage gemessen (vgl. Graham[134])).

Die Tension p von n-Ammoniak in Lösungen von Kaliumcarbonat bestimmten Abegg und Riesenfeld[51]) bei 25° für die folgenden Normalitäten an K_2CO_3:

n:	0,0	0,5	1,0	1,5
p:	13,45	17,10	20,75	24,40 mm.

Kaliumcarbonatlösungen zeigen natürlich ebenso wie die der Soda starke alkalische Reaktion infolge beträchtlicher hydrolytischer Spaltung. Ebenso wie für das Natriumsalz bestehen auch hier stets Gleichgewichtszustände zwischen Wasser, Carbonat, Hydrocarbonat und Kohlendioxyd (s. S. 301). Bei höheren Temperaturen ist der Partialdruck des Kohlendioxyds groß genug, daß merkliche Mengen des Gases entweichen. Die Löslichkeitsbestimmungen ergeben daher je nach der Größe des vorhandenen Dampfraumes verschiedene Werte. Stets ist dann mehr K· in der Lösung als CO_3''. In weit höherem Grade als für das neutrale Salz gelten diese Betrachtungen naturgemäß für das Hydrocarbonat, in dessen Lösungen der Partialdruck des Kohlendioxyds noch erheblich größer ist.

Die Löslichkeit von K_2CO_3 in Wasser-Alkoholgemischen, die Leitfähigkeit dieser Lösungen und die Schichtenbildung beim Überschreiten der kritischen Lösungsgrenze hat Cuno[377a]) untersucht.

Kaliumhydrocarbonat, $KHCO_3$, M.-G. 100,10, fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd in die konzentrierte Lösung des neutralen Carbonats aus. Es bildet monokline Kristalle vom spezifischen Gewicht 2,17 im Mittel aus Beobachtungen von Clarke[60]) und Schroeder.[38]) Beim Erhitzen zersetzt es sich nach der Gleichung: $2KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. Der Dissoziationsdruck des Kohlendioxyds ist von Lescoeur[377]) für die folgenden Temperaturen gemessen worden:

Temp.:	85	90	100	110	120	127°
CO_2-Tension:	25	36	65	100	150	198 mm.

Die Bildungswärme von $KHCO_3$ beträgt nach Berthelot[370]) 233,3 Cal, die Neutralisationswärme bei dem Absättigen von 1 Mol wäßriger Kohlensäure mit 1 Mol Kalilauge 11,0 Cal. Für die Lösungswärme ergab sich bei 10—15° —5,3 Cal.

Die wäßrige Lösung von Kaliumhydrocarbonat weist gegen Phenolphtaleïn annähernd neutrale, bei stärkerer Verdünnung infolge Hydrolyse nach der Gleichung $KHCO_3 + H_2O = KOH + H_2O + CO_2$ alkalische Reaktion auf. Dementsprechend ist in verdünnteren Lösungen der Partialdruck des Kohlendioxyds größer als in konzentrierteren, mithin die Zersetzung der Lösung beim Erwärmen mit der Verdünnung ansteigend (vgl. S. 303/304).

Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist daher nicht eindeutig bestimmt, sondern von der Größe des Dampfraumes, der Dauer des Versuches und

dem CO_2-Druck der Luft abhängig. Die folgenden Zahlen nach Dibbits[378]) sind auf Grund der bei der Analyse gefundenen K·-Konzentration berechnet (g $KHCO_3$ in 100 g H_2O):

Temp.:	0	10	20	30	40	50	60°
Lösl.:	22,5	27,7	33,2	39,0	45,3	52,2	60,0.

Für die Dichte der Lösungen fand Fouqué[99]) die Werte:

Proz.:	1,15	1,15	3,54	3,54
Temp.:	0	19	0	19°
d_4:	1,0074	1,0062	1,0233	1,0216.

Kohlrausch[44]) gibt für die Dichte von $KHCO_3$-Lösungen bei 18°, ihre spezifische Leitfähigkeit und deren Temperaturkoeffizienten a die Zahlen an:

Proz.	Mol/lit	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	a
5	0,516	1,0328	371	0,0205
10	1,066	1,0674	688	0,0197.

Kaliumpercarbonat, $K_2C_2O_6$, wurde von Constam und Hansen[379]) durch elektrolytische Oxydation des Carbonats gewonnen (vgl. Brown[380])). Ebenso wie das Natriumsalz zerfällt es mit großer Leichtigkeit in Hydrocarbonat und Sauerstoff. Beim bloßen Übergießen des festen Salzes mit Wasser braust es unter O-Entwicklung auf. Man muß daher unter Bedingungen arbeiten, bei denen das gebildete Percarbonat direkt ausfällt. Günstig ist Verwendung von neutralem Kaliumcarbonat in hoher Konzentration, hohe Stromdichte und niedrige Temperatur. Man elektrolysiert daher zweckmäßig eine gesättigte Lösung von K_2CO_3 bei —10°. Als Anode dient ein glatter Platindraht, die Kathode ist in einer Tonzelle angeordnet, um welche der Platindraht der Anode spiralig gewickelt ist. Das Percarbonat scheidet sich als weißes Kristallpulver ab. Für die Zersetzung in wäßriger Lösung fanden Biltz und Gahl[381]) bimolekularen Reaktionsverlauf.

Kaliumsulfocarbonat, K_2CS_3, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Kaliumsulfid. Das Salz ist gelb gefärbt und in Wasser leicht löslich; bei gewöhnlicher Temperatur scheint es Kristallwasser zu enthalten, das bei 60—80° abgegeben wird. Die Dichte der wäßrigen Lösungen hat Delachanal[382]) bei 15° gemessen:

Proz.:	5,2	9,6	15,0	19,6	24,4	29,8	35,0
d_4^{15}:	1,036	1,067	1,108	1,143	1,180	1,219	1,262
Proz.:	40,7	44,8	50,4	54,9	59,4	65,1	68,0
d_4^{15}:	1,308	1,345	1,397	1,438	1,483	1,546	1,580.

Kaliumsilicate. Für das Kaliwasserglas gelten dieselben Beziehungen wie für das Natronwasserglas (s. S. 307). Kaliummetasilicat K_2SiO_3 kann durch Ausfällen mit Alkohol aus der in berechneten Mengenverhältnissen dargestellten Lösung gewonnen werden. Für die Gefrierpunktserniedrigungen seiner Lösungen fanden Kahlenberg und Lincoln[383]):

g/100 ccm Lsg.:	0,3197	0,9591	1,9183
Gefrierp.:	—0,146	—0,394	—0,710°
Mol/lit.:	0,0207	0,0620	0,1240
ber. mol. Depress.:	7,1	6,4	5,73°.

Die Werte deuten auf einen Zerfall in 4 Ionen, also auf eine weitgehende

Hydrolyse in Kalilauge und kolloid gelöste Kieselsäure hin. Dies wird bestätigt durch die Messung der Leitfähigkeit der Lösungen:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	176,4	182,6	185,5	187,1	191,8	192,5.

Auch aus diesen Werten läßt sich auf praktisch vollständige hydrolytische Dissoziation schließen, da sie mit denen von reinem Alkali um so mehr übereinstimmen, je verdünnter die Lösungen sind. Das gleiche gilt für kieselsäurereichere Lösungen, deren Zusammensetzung der Formel $KHSiO_3$ entspricht.

Kaliumborate. Kaliummetaborat, KBO_2, läßt sich durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Borsäureanhydrid und Kaliumcarbonat erhalten. Es bildet eine weiße Masse, die sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löst. Atterberg[384, 387]) hat durch Umkristallisieren aus der Lösung, die mit einem erheblichen Überschuß an Kalilauge versetzt war, ein 1,5-Hydrat des Salzes dargestellt; nach Dukelski[385]) existiert jedoch bei 30° nur ein 1,25-Hydrat. Die spezifische Wärme der wasserfreien Verbindung hat Regnault[75]) zwischen 16 und 98° zu 0,2248 bestimmt. Die Kristalle gehören dem monoklinen System an. An der Luft zerfällt KBO_2 allmählich, in festem Zustande und gelöst, indem es unter Kohlensäureaufnahme in Diborat und Carbonat sich spaltet.

Die n-Ammoniaktension in wäßrigen Lösungen von 0,5, 1,0 und 1,5 Mol KBO_2 in 1 l bei 25° haben Abegg und Riesenfeld[51]) zu 16,54, 19,88 und 23,70 mm bestimmt.

Von Polyboraten des Kaliums sind ebenso wie beim Natrium (S. 311) nur solche mit 2 B und 5 B auf 1 K sichergestellt. Das dem Borax entsprechende Diborat oder Dikaliumtetraborat, $K_2B_4O_7$, haben Atterberg[387]) und Dukelski[385]) in mehreren Hydraten erhalten. Das Pentaborat, KB_5O_8, kristallisiert mit $4H_2O$ in rhombischen Oktaedern, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich sind.

Die spezifische Wärme des Diborats hat Regnault[75]) zwischen 18 und 99° zu 0,2198 gemessen.

Für **Kaliumperborat** gelten die bei den Natriumsalzen gemachten Ausführungen (S. 311).

Kaliumformiat, HCOOK, M.-G. 84,10, schmilzt nach Souchay und Groll[388]) bei 150°, nach Groschuff[389]) bei 157°. Für die Löslichkeit des Salzes in Wasser seien die von Meyerhoffer[390]) auf Grund der Bestimmungen von Groschuff interpolierten Werte wiedergegeben (g in 100 g H_2O):

Temp.:	—20	0	+20	40	60	80	100	120	140°
Lösl.:	268	290	335	381	455	575	790	1150	2390.

Das Salz ist sehr stark hygroskopisch. Die Tension der gesättigten Lösung erreicht nie Atmosphärendruck, so daß die Löslichkeitskurve erst im Schmelzpunkte des reinen Salzes ihren Endpunkt findet. Entsprechend der äußerst starken Wasseranziehung, die auch noch für das geschmolzene Salz bestehen bleibt, ist es möglich, die Lösung des Kaliumformiats sogar weit über den Schmelzpunkt der festen Substanz zu erhitzen. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Kaliumhydroxyd.

Die Dichte der bei 18° gesättigten Lösung beträgt 1,573. Für die Normallösung bei 20° führt Ostwald[391]) den Wert 1,0250 an.

Von den Beobachtungen Tammanns[45]) über die Tensionsverminderung des Wassers bei 100° auf Zusatz von Kaliumformiat seien die folgenden wiedergegeben (g in 100 g H_2O):

g:	8,22	22,41	38,24	61,01	100,48	129,55	172,43	196,59
mm:	23,0	68,0	120,1	192,9	298,3	351,5	416,4	446,7.

Das Äquivalentleitvermögen wäßriger $KHCO_2$-Lösungen bei 25° hat Ostwald[392]) untersucht:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	112,7	115,9	119,8	122,1	125,0	128,0.

Arrhenius[393]) hat den Dissoziationsgrad in 0,1-prozentiger Lösung aus der Leitfähigkeit zu 0,90, aus der Gefrierpunktserniedrigung zu 0,83 gemessen.

Für den Partialdruck von n-Ammoniak in wäßrigen Lösungen von 0,5, 1,0 und 1,5 Mol $KHCO_2$ im Liter fanden Abegg und Riesenfeld[51]) bei 25° 15,49, 17,70 und 19,83 mm.

Ein saures Kaliumformiat hat Groschuff[389]) durch Auflösen des neutralen Salzes in wasserfreier Ameisensäure bei höherer Temperatur und Erkaltenlassen in sehr zerfließlichen Kristallen erhalten, deren Analyse aber mit genügender Genauigkeit die Zusammensetzung $KHCO_2 \cdot H_2CO_2$ erkennen ließ. Ältere Angaben über wasserhaltige saure Formiate bestätigten sich nicht. Durch thermometrische Messungen ließ sich der Umwandlungspunkt für die Zerlegung des Diformiats in neutrales Salz und ameisensaure Lösung zu 95° festlegen.

Bis nahe an seinen Umwandlungspunkt löst sich das Diformiat ohne Zersetzung in Wasser, und zwar gibt Groschuff die folgenden Löslichkeiten an (g $KH_3C_2O_4$ in 100 g Lösung):

Temp.:	0	25	50	80°
Lösl.:	60,4	69,8	79,2	90,7 g.

Die Löslichkeiten des Diformiats in wasserfreier Ameisensäure ergaben sich, berechnet auf g $KHCO_2$ in 100 g Lösung zu:

Temp.:	0	19,5	39,5	60	70	90°
Lösl.:	36,3	38,2	40,8	44,0	45,9	52,1 g.

Kaliumacetat, CH_3COOK, bildet in Wasser sehr leicht lösliche farblose Kristalle, die nach Schaffgottsch[394]) aus der Schmelze bei 292° wieder erstarren.

Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Berthelot[395]) 175,7 Cal. Für die Lösungswärme von 1 Mol in 200 Molen Wasser gibt Thomsen[396]) +3,34 Cal an. Ein großer Teil dieser Wärmetönung ist als Verdünnungswärme anzusehen. Zur Bestimmung der Verdünnungswärme der Lösungen ging Thomsen[373]) von einer Lösung aus, die 2 Mole des Salzes in 10 Molen Wasser enthielt:

Beim Verdünnen auf	20	50	100	200	400 Mole
ergaben sich die Wärmetönungen:	+1,58	+2,47	+2,79	+3,00	+3,14 Cal.

Hiernach bleibt wohl für die Lösungswärme in der gesättigten Lösung immer noch ein positiver Betrag und es wäre zu erwarten, daß die Löslichkeit des Salzes mit steigender Temperatur abnimmt. Jedoch geht aus Beobachtungen von Osann[397]) das Umgekehrte hervor; nach seinen Angaben lösen 100 g Wasser bei 2° 188, bei 13,9° 229, bei 62° 492 g Kaliumacetat. Vielleicht ist dieser Widerspruch dahin zu deuten, daß Osann ein Hydrat untersucht hat.

Die Dichte der wäßrigen Lösungen untersuchte Gerlach[104]):

Proz.:	10	20	30	40	50	60
$d_{17,5}^{17,5}$:	1,049	1,1005	1,1545	1,2105	1,2685	1,3285.

Aus den Versuchen Tammanns[45]) über die Verminderung der Dampfspannung des Wassers auf Zusatz von Kaliumacetat bei 100⁰ seien die folgenden Werte herausgegriffen:

g/100 g H_2O:	8,25	27,22	50,03	82,72	148,85	278,02
mm:	21,0	78,6	155,8	263,6	415,5	556,6.

Für die Abhängigkeit der Siedetemperatur von der Konzentration der Lösung fand Gerlach[104]) folgende Zahlen (g/100 g H_2O):

Temp.:	101	102	103	104	105	110	115	120	125⁰
Konz.:	6	12	18	24,5	31	63,5	98	134	171,5 g

Temp.:	130	135	140	145	150	155	160	161⁰
Konz.:	212	256,5	309	371,5	444,5	526	609	626 g.

Die letzte Zahl bezieht sich auf die gesättigte Lösung.

Kohlrausch[44]) macht folgende Angaben über Dichte, spezifische ($\varkappa$) und Äquivalentleitfähigkeit (Λ) sowie deren Temperaturkoeffizienten a für wäßrige Kaliumacetat-Lösungen bei 18⁰:

Proz.	Mol/lit.	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	Λ	a
4,67	0,486	1,0228	347	71,4	0,0223
9,33	0,995	1,0460	625	62,8	0,0219
18,67	2,064	1,0960	1046	50,7	0,0222
28	3,276	1,1484	1256	38,3	0,0231
37,33	4,575	1,2028	1262	27,6	0,0250
46,67	5,985	1,2590	1122	18,75	0,0275
56	7,503	1,3152	843	11,24	0,0323
65,33	9,128	1,3714	479	5,25	0,0409.

Für das Äquivalentleitvermögen bei 18⁰ gibt Kohlrausch[44]) ferner noch die Werte an (n = Mol/lit.):

n:	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
Λ:	100,0	99,6	98,9	98,3	97,5	95,7	94,0	91,5	87,7

n:	0,1	0,2	0,5	1	2	3	4	5	7	10
Λ:	83,8	79,2	71,6	63,4	51,4	40,9	32,0	29,6	13,5	3,0.

Die Überführungszahl des Anions in 0,7- bis 0,02-normaler Lösung fand Hittorf[130]) bei 14⁰ zu 0,332.

Die innere Reibung einer n-$KC_2H_3O_2$-Lösung hat Arrhenius[170]) bei 17,6⁰ zu 1,258 bestimmt.

Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert infolge geringer hydrolytischer Dissoziation schwach alkalisch.

Bei der Elektrolyse konzentrierter Kaliumacetatlösungen bildet sich, wie zuerst Kolbe und Kempe[399]) feststellten, an der Anode durch Entladung von Acetationen Äthan und CO_2. Der Mechanismus der Reaktion ist in neuerer Zeit eingehend von Hofer und Moest[400]) studiert worden. Darnach lassen sich sämtliche bei der Elektrolyse auftretenden Reaktionen unter der Annahme deuten, daß Acetationen entladen werden. In Betracht kommen vornehmlich folgende Nebenreaktionen, die die Äthanausbeute beeinträchtigen: Bildung von

Essigsäuremethylester und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B. Äthylen, im Sinne der Gleichungen: $2CH_3COO' = C_2H_6 + 2CO_2$; $2CH_3COO' = CH_3CO_2CH_3 + CO_2$; $2CH_3COO' = CH_3COOH + CH_2 + CO_2$; $2CH_2 = C_2H_4$. Ferner wurden oxydative Vorgänge aufgefunden, die zumal bei Gegenwart von OH', also in alkalischer Lösung die Hauptreaktion zurückdrängen und deshalb wohl am besten in folgender Weise zu formulieren sein dürften: $CH_3COO' + OH' = CH_3OH + CO_2$, die also zum Methylalkohol führen. Schließlich kann noch durch Wechselwirkung zweier OH'-Ionen Sauerstoffentwicklung statthaben, die den Methylalkohol in Formaldehyd oder Kohlenoxyd überführt. Die Äthanausbeute ist am besten, wenn die Stromdichte sowie die CH_3COO'-Konzentration im Elektrolyten möglichst groß, die Temperatur möglichst niedrig ist. Die Reaktion der Lösung muß neutral oder schwach sauer sein. Durch Verwertung der Faktoren, die die Methylalkoholbildung begünstigen, ist man andererseits in der Lage, diesen als Hauptprodukt zu erzeugen.

Für die Löslichkeit des Kaliumacetats in 99prozentigem Alkohol wird von Destouches[401]) in der Kälte etwa 1:3, in der Hitze etwa 1:2 angegeben.

Die n-Ammoniaktension in 0,5-, 1,0- und 1,5-normaler Lösung von $KC_2H_3O_2$ bestimmten Abegg und Riesenfeld[51]) bei 25° zu 15,55, 17,59 und 19,67 mm.

Die Existenz saurer Kaliumacetate konnte Lescoeur[402]) aus den von ihm beobachteten Unstetigkeiten der Tensionskurven für die Lösungen des Salzes in Essigsäure schließen. Es wird eine Verbindung $CH_3COOK \cdot CH_3COOH$ beschrieben, die nach Melsens[403]) bei 142° schmilzt. Von einer zweiten Verbindung, die 2 Molekeln Säure auf 1 Acetat enthält, gibt Lescoeur den Schmelzpunkt zu 112°, das spezifische Gewicht zu 1,47 an.

Von **Oxalaten** des Kaliums sind drei Verbindungen bekannt, das neutrale Salz $K_2C_2O_4$, das saure Salz KHC_2O_4 und das sogenannte Tetroxalat $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$. Das saure Kaliumoxalat findet sich in der Natur im Safte des Sauerklees und kann daraus durch Eindampfen und Kristallisation erhalten werden. Außerdem bildet es sich aus der Lösung des neutralen Salzes, das seinerseits aus Oxalsäure und Kaliumcarbonat dargestellt wird, beim Versetzen mit der äquivalenten Menge Oxalsäure. Die umgekehrte Reaktion, Bildung des neutralen Salzes aus Hydrooxalat und Kaliumcarbonat, besitzt historisches Interesse, indem Wollaston diesen Vorgang als Beweis für das Gesetz der multipeln Proportionen verwandte. Er ging hierzu von zwei gleichen Mengen des Hydrooxalats aus und führte die eine Hälfte durch Glühen in Carbonat über. Nach dem Lösen beider Substanzen und Vermischen der Lösungen wurde das neutrale Salz erhalten, das demnach doppelt so viel Kalium enthalten mußte wie das Hydrooxalat (1808).

Das neutrale Kaliumoxalat bildet monokline Kristalle eines Monohydrats vom spezifischen Gewicht 2,127 (Joule und Playfair[404])). Die Löslichkeit beträgt nach Engel[405]) bei 0° 25,24 g $K_2C_2O_4$ in 100 g Wasser. Für die Bildungswärme aus den Elementen fand Berthelot[370]) 324,7 Cal. Die Neutralisationswärme beim Vermischen von 1 Mol Oxalsäure mit 2 Molen Kalilauge ergab sich zu 28,5 Cal. Die Lösungswärme des anhydrischen Salzes in 465—930 Molen Wasser wurde von Berthelot[370]) bei 10 bis 15° zu —4,74 Cal, die des Monohydrats in 500—1000 Molen H_2O zu —7,7 Cal bestimmt, von Thomsen[372]) in 800 Molen Wasser zu —7,41 Cal. Die Hydratationswärme bei der Bildung des Monohydrats berechnet sich aus den Angaben Berthelots zu 3,0 Cal.

Für die Dichte der wäßrigen Lösungen fand Franz[406]) bei 17,5°:

Proz.:	4,51	9,02	13,53	18,05	22,56
$d_{17,5}^{17,5}$:	1,0337	1,0656	1,0977	1,1306	1,1638.

Tammann[45]) studierte die Tensionsverminderung des Wassers bei 100° auf Zusatz von $K_2C_2O_4$:

g in 100 g H_2O:	8,63	18,73	31,80	54,21	57,01	73,97
mm:	14,5	32,2	57,3	103,9	109,3	148,6.

Für die Dichte, Leitfähigkeit bei 18° und die Temperaturkoeffizienten a des Leitvermögens wäßriger $K_2C_2O_4$-Lösungen fand Kohlrausch[44]):

Proz.	g-Äquiv./lit.	d_4^{18}	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	Λ	a
5	0,623	1,0367	488	78,3	0,0215
10	1,293	1,0751	915	70,8	0,0205.

Das Äquivalentleitvermögen bei 18° wurde ferner von Kohlrausch und Grüneisen[305]) bei den folgenden Normalitäten gemessen:

n:	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005
Λ:	125,2	124,9	123,9	122,5	120,5	116,8

n:	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	1
Λ:	112,9	108,1	100,8	94,8	88,6	73,7.

Die n-Ammoniaktension bei 25° in einer 0,5-, 1,0- und 1,5-normalen Lösung von $K_2C_2O_4$ beträgt nach Abegg und Riesenfeld[51]) 15,52, 17,46 und 19,93 mm. Dawson[188]) bestimmte die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung (S. 233) durch Kaliumoxalat für NH_3 mittels Verteilung zwischen Wasser und Chloroform zu 21,8, für Jod mittels Verteilung zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff zu 27,0.

Kaliumhydrooxalat, KHC_2O_4, wird gewöhnlich als Monohydrat in rhombischen, schwerlöslichen Kristallen vom spezifischen Gewicht 2,044 (Joule und Playfair[404])) erhalten. Auch ein 0,5-Hydrat und das wasserfreie Salz sind gelegentlich beobachtet worden.

Die Bildungswärme von KHC_2O_4 aus den Elementen wird von Berthelot[370]) zu 266,9 Cal angegeben. Für die Wärmetönung bei der teilweisen Neutralisation von 1 Mol Oxalsäure mit 1 Mol KOH ergab sich 13,8 Cal. Die Lösungswärme beträgt nach Graham[407]) —9,6 Cal.

Die Dichte der wäßrigen Lösungen bei 17,5° bestimmte Franz[406]) für die Konzentrationen 1,75 Proz. zu $d_{17,5}^{17,5} = 1{,}0110$, 4,36 Proz. zu 1,0271.

Kaliumhydrooxalat findet praktische Anwendung, z. B. zur Entfernung von Tintenflecken, da es Eisensalze unter Bildung komplexer Verbindungen löst.

Kaliumtetroxalat, $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4$, bildet nach Schiff[408]) ein Dihydrat in triklinen Kristallen vom spezifischen Gewicht 1,765. In Wasser ist das Salz noch weniger löslich als das Hydrooxalat. Für die Lösungswärme fand Graham[407]) den Wert —15,7 Cal. Die Dichte der wäßrigen Lösungen wurde von Franz[406]) bei 17,5° für die Prozentgehalte 0,86, 1,72 und 2,40 zu $d_{17,5}^{17,5} = 1{,}0047$, 1,0093 und 1,0131 gemessen.

Kaliumtetroxalat findet Anwendung als Ursubstanz für die Acidimetrie und zur Einstellung von Permanganat an Stelle der wasserhaltigen Oxalsäure, da das Salz weniger leicht verwittert.

Beim Erwärmen von Traubensäure mit Kaliumcarbonat bildet sich das neutrale **Kaliumracemat,** $(K_2C_4H_4O_6)_2$, das als labiles (rhombisches?) Mono-

hydrat vom Schmelzpunkt 29,2° und als monoklines Dihydrat erhalten wurde. Letzteres wandelt sich bei 71,78° in ein Gemisch der 0,5-Hydrate von d- und l-**Kaliumtartrat** um (van't Hoff und Müller[414]). Das spezifische Gewicht dieser Salze wurde von Pribram und Glücksmann[409]) zu 1,984 bei 20,4° ermittelt.

Kaliumtartrat ist in Wasser sehr leicht löslich; nach Osann[417]) lösen 100 g Wasser bei 2° 133, bei 14° 150, bei 23° 159, bei 64° 213 g des Salzes.

Die Dichte der Lösungen hat Gerlach[104]) bestimmt:

Proz.:	9,63	19,26	28,89	38,52	48,10
$d_{17,5}^{17,5}$:	1,065	1,135	1,211	1,293	1,3815.

Für die Tensionserniedrigung des Wassers bei 100° auf Zusatz von $K_2C_4H_4O_6$ beobachtete Tammann[45]) die Werte:

g/100 g H_2O:	19,55	41,79	66,14	102,11	130,48	215,58
mm:	25,5	55,7	90,0	144,6	181,5	279,4.

Die Siedetemperaturen von Kaliumtartratlösungen bei verschiedenen Konzentrationen hat Gerlach[104]) untersucht:

Temp.:	101	102	103	104	105	106	107	108°
Konz.:	15,2	34,2	50,9	67,4	83,7	99,6	116,0	132,1 g

Temp.:	109	110	112	114	115°
Konz.:	148,0	163,6	196,0	229,8	246,3 g in 100 g H_2O.

Die letzte Zahl bezieht sich auf Sättigung.

Für die Gefrierpunktsdepressionen erhielt Kahlenberg[411]):

g/100 g H_2O:	2,428	4,855	9,710	19,420
Gefrierp.:	—0,40	—0,83	—1,64	—3,18°
Mol/1000 g H_2O:	0,107	0,215	0,430	0,858
ber. mol. Depress.:	3,7	3,9	3,8	3,7°.

Aus den Messungen der Dichte und der spezifischen Drehung für die D-Linie bei 20° von Glücksmann und Pribram[409]) seien die folgenden Werte herausgegriffen:

Proz.:	0,7056	9,203	19,40	33,22	40,63	55,56
d_4^{20}:	1,00281	1,05773	1,12845	1,23417	1,29686	1,43452
$[\alpha]_{20}^{D}$:	26,09	27,20	27,91	28,61	28,76	29,10°.

Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration wird von Thomsen[412]) für das Intervall von 9—55 Proz. bei 15° durch die Interpolationsformel wiedergegeben: $[\alpha]_D^{15^\circ} = 27,56 + 0,0925 \cdot p - 0,00065 \cdot p^2$, bei 20° durch die Gleichung $[\alpha]_D^{20^\circ} = 27,62 + 0,1064 \cdot p - 0,00108 \cdot p^2$, bei 25° $[\alpha]_D^{25^\circ} = 27,86 + 0,0951 \cdot p - 0,00099 \cdot p^2$.

Aus der wäßrigen Lösung von K· und Tartrat-Ionen fällt bei genügender Konzentration und Anwesenheit von H· das **Kaliumhydrotartrat** (Weinstein, Cremor tartari), das bei den aktiven Verbindungen sich in rhombischen Kristallen anhydrisch abscheidet. Das d-Salz kommt in der Natur vornehmlich in den Weintrauben vor, wird bei der Gärung durch den sich bildenden Alkohol auf den Trestern und in den Fässern als „Weinstein" ausgefällt und kann aus dem Weinstein durch geeignete Reinigungsverfahren gewonnen werden. Das spezifische Gewicht wird von Schiff[408]) bei Zimmertemperatur zu 1,973 angegeben. Es ist eines der wenigen verhältnismässig

schwerlöslichen Kaliumsalze. Die Löslichkeit beträgt nach Alluard[413]) (g in 100 g H_2O):

Temp.:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
Lösl.:	0,32	0,40	0,57	0,90	1,31	1,81	2,40	3,2	4,5	5,7	6,9.

Durch gleichionige Salze (gesättigte KCl-Lösung) und durch Alkoholzusatz kann die Löslichkeit noch herabgedrückt werden, wovon zu Analysenzwecken (Weinsäurebestimmung) Gebrauch gemacht wird.

Gut kristallisierter Weinstein kann auch mit Vorteil als Urmaß für die Alkalimetrie dienen.

Die spezifische und molekulare Drehung für die D-Linie beträgt nach Landolt[416]) 22,61 bez. 42,53°.

Für das Äquivalentleitvermögen wäßriger Lösungen von $KHC_4H_4O_6$ bei 25° fand Walden[415]) die Zahlen:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	101,8	109,7	117,8	128,9	145,1	166,0.

d-, l- und racemisches Salz liefern die gleichen Werte.

Für die Leitfähigkeit des meso-Kaliumhydrotartrats erhielt Walden[415]) bei 25° die Werte:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	95,5	102,1	107,9	115,0	124,3	137,1.

Literatur.

1) Davy, Phil. Transact. **1808**, 1 u. ff.
2) Gay-Lussac u. Thénard, Recherches chimiques, I, 74, Paris, 1811.
4) Thompson u. White, D.R.P. 43235.
5) Netto, D.R.P. 45105.
6) Castner, D.R.P. 58121.
7) Le Blanc u. Brode, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 817, 1902.
8) Lorenz, S. z. B. Lorenz u. Clark, ib. **9**, 269, 1903.
9) Stoerck, D.R.P. 68335.
10) Darling u. Forrest, D.R.P. 83097.
12) Vicentini u. Omodei, Wied. Ann. Beibl. **12**, 176, 1888.
12a) Richards u. Brink, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 117, 1907.
13) Bunsen, Lieb. Ann. **125**, 368, 1863.
14) Holt u. Sims, Journ. chem Soc. **65**, 432, 1894.
16) Carnelley u. Carleton-Williams, Journ. chem. soc. **35**, 563, 1879; **37**, 125, 1880.
17) Perman, ib. **55**, 326, 1889.
18) Ruff u. Johannsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3601, 1905.
19) Krafft u. Bergfeld, ib. S. 254, 1905.
20) Joannis, Ann. chim. phys. (6) **12**, 381, 1887.
21) Long, Quart. J. chem. Soc. **13**, 122, 1860.
22) Rydberg, Ztschr. f. phys. Chem. **33**, 353, 1900.
23) Hagen, Wied. Ann. **19**, 436, 1883.
23a) Richards, Ztschr. f. phys. Chem. **61**, 77, 1907.
24) Schüz, Wied. Ann. **46**, 177, 1892.
25) Bernini, Phys. Ztschr. **7**, 168, 1906.
26) Derselbe, ib. **5**, 241, 1904.
27) Derselbe, ib. **6**, 109, 1905.
28) Quincke, Pogg. Ann. **134**, 356; **135**, 621, 1868.
31) Wilsmore, Ztschr. f. phys. Chem. **35**, 291, 1900.
32) Kohlrausch, Berl. Akad. Sitzber. **1900**, 1002; **1901**, 1026; **1902**, 572; Ztschr. f. Elektroch. **13**, 342, 1907.
32a) Drucker, Ztschr. f. Elektroch. **13**, 81, 1907.
33) Boltwood, Ztschr. f. phys. Chem. **22**, 132, 1897.

34) Bogdan, Ztschr. f. phys. Chem. **37**, 673, 1901.
34a) Morozewicz, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1906**, 796.
36) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. **78**, 807, 1874.
37) Moissan, ib. **134**, 18, 1902.
38) Schroeder, Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1873.
39) Carnelley, Journ. chem. soc. **33**, 273, 1878.
40) Ruff u. Plato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2357, 1903.
41) Guntz, Ann. chim. phys. (6) **3**, 18, 1884.
42) Mylius u. Funk, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1718, 1897.
43) Ditte, Compt. rend. **123**, 1282, 1896.
44) Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 1, 145, 1879.
45) Tammann, Mém. de l'Acad. Pétersbourg (7) **35**, 1887; Wied. Ann. **24**, 530, 1885.
46) Biltz, Ztschr. f. phys. Chem. **40**, 202, 1902.
46a) Abegg u. Herz, Ztschr. f. anorg. Chem. **35**, 133, 1903.
47) Kohlrausch u. v. Steinwehr, Berl. Akad. Sitzber. **1902**, 581.
48) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **2**, 49, 1888.
50a) Plato, Ztschr. f. physik. Chem. **58**, 350, 1907.
51) Abegg u. Riesenfeld, Ztschr. f. phys. Chem. **40**, 84, 1902.
52) Thomsen, Thermochem. Untersuch. Bd. I, 1883.
54) Moissan, Compt. rend. **106**, 547, 1888.
55) Guntz, Bull. soc. chim. (3) **13**, 114, 1895.
56) Tanatar, Ztschr. f. anorg. Chem. **28**, 255, 1901.
57) van't Hoff u. Meyerhoffer, Berl. Akad. Sitzber. **1897**, 487; Ztschr. f. phys. Chem. **30**, 64, 1899.
58) Meyerhoffer, D.R.P. 92812, 98344, 1896.
59) S. z. B. Pfeiffer, die Kaliindustrie, 1887.
60) Clarke, Constants of nature, Part I, Washington, 2. Aufl. 1888.
61) Retgers, Ztschr. f. phys. Chem. **3**, 289, 1889.
62) Krickmeyer, ib. **21**, 53, 1896.
63) Buchanan, Proc. chem. soc. **21**, 122, 1905.
64) Quincke, Pogg. Ann. **138**, 141, 1869.
65) Brunner, Ztschr. f. anorg. Chem. **38**, 350, 1904.
66) V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3129, 1893.
67) Le Chatelier, Compt. rend. **118**, 350, 1894.
68) Mac Crae, Wied. Ann. **55**, 95, 1895.
69) Ramsay u. Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360, 1896.
70) Hüttner u. Tammann, Ztschr. f. anorg. Chem. **43**, 215, 1905.
71) Arndt, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 337, 1906.
72) Plato, Ztschr. f. phys. Chem. **55**, 721, 1906.
73) Nernst, Götting. Nachrichten **1903**, 75.
73a) Beckmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **55**, 180, 1907.
74) Kopp, Lieb. Ann. Suppl. III, 1, 289, 1864/65.
75) Regnault, Pogg. Ann. **53**, 60, 243, 1841.
76) Stefan, Wien. Ber. **63** (2), 239, 1871.
77) Dufet, Bull. soc. min. **14**, 130, 1891.
78) Pulfrich, Wied. Ann. **45**, 639, 1892.
79) Martens, Drud. Ann. **6**, 603, 1901; **8**, 459, 1902.
80) Poincaré, Compt. rend. **109**, 174, 1889.
81) Voigt, Wied. Ann. **36**, 642, 1888.
82) Koch, ib. **18**, 325, 1882.
83) Röntgen u. Schneider, ib. **34**, 531, 1888.
84) Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. (2) **11**, 242, 1875.
85) Berthelot, Ann. chim. phys. (6) **1**, 97, 1884.
86) Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. (2) **16**, 328, 1877.
87) Berthelot u. Ilosvay, Ann. chim. phys. (5) **29**, 336, 1883.
88) Rechenberg, Journ. f. prakt. Chem. (2) **19**, 143, 1879.
89) Pickering, Journ. chem. soc. **52**, 290, 1887.
90) Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **9**, 339, 1892.
91) de Coppet, Ztschr. f. phys. Chem. **22**, 239, 1896.

92) Ponsot, Compt. rend. **129**, 98, 1899.
93) Roloff, Ztschr. f. phys. Chem. **18**, 578, 1895.
94) Mulder, Scheikund. Rotterdam 1864, S. 37.
95) Andreae, Journ. f. prakt. Chem. (2) **29**, 470, 1884.
96) Tilden u. Shenstone, Proc. Roy. Soc. **35**, 345, 1883.
97) Berkeley, Transact. Roy. Soc. **203**, 207, 1904.
98) Kremers, Pogg. Ann. **96**, 39, 1855.
99) Fouqué, Annal. Observat. Paris **9**, 172, 1868.
102) Dieterici, ib. **42**, 513, 1891; **50**, 47, 1893; **62**, 616, 1897.
103) Roloff, Ztschr. f. phys. Chem. **11**, 9, 1893.
104) Gerlach, Ztschr. f. analyt. Chem. **26**, 413, 1887.
105) Roth, Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, 3. Aufl. 1905, S. 497.
106) Smits, Ztschr. f. phys. Chem. **39**, 414, 1902.
107) Kahlenberg, Journ. phys. chem. **5**, 363, 1901.
108) Roth, Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, 3. Aufl. 1905, S. 484.
109) Raoult, Ztschr. f. phys. Chem. **27**, 646. 1898.
110) Kistiakowsky, ib. **6**, 109, 1890. S. auch Le Blanc u. Noyes, ib. S. 395.
111) Abegg, ib. **20**, 223, 1896.
112) Loomis, Wied. Ann. **57**, 502, 1896.
113) Jones, Ztschr. f. phys. Chem. **11**, 114, 1893.
114) Wildermann, ib. **15**, 352, 1894.
115) Richards, ib. **44**, 568, 1903.
116) Fernau, Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 333, 1898.
117) Jones, Barnes u. Hyde, Amer. Chem. Journ. **27**, 27, 1902.
118) Jones u. Carroll, ib. **28**, 287, 1902.
119) Jahn, Ztschr. f. phys. Chem. **50**, 129, 1905.
119a) Jahn, ib. **59**, 31, 1907.
120) Whetham, ib. **33**, 344, 1900.
121) Loomis, s. Roloff, Theorie d. elektrolyt. Dissoziation, Berlin, 1902, S. 37.
122) Kohlrausch, Holborn u. Diesselhorst, Wied. Ann. **64**, 417, 1898.
123) Kohlrausch u. Grotrian, Pogg. Ann. **154**, 1 u. 215, 1875.
124) Kohlrausch u. Maltby, Berl. Akad. Sitzber. **1899**, 665.
125) Ostwald, Allgemeine Chemie, Leipzig, 1893.
126) Kohlrausch, Berl. Akad. Sitzber. **1901**, 1026; **1902**, 572.
127) Déguisne, Dissert. Straßburg 1895.
128) Jones, Amer. Chem. Journ. **35**, 445, 1906.
129) Bein, Wied. Ann. **46**, 29, 1892; Ztschr. f. phys. Chem. **27**, 1; **28**, 439. 1898.
130) Hittorf, Pogg. Ann. **89**, 177, 1853; **98**, 1, 1856; **103**, 1, 1858; **106**, 338, 513, 1859; Ztschr. f. phys. Chem. **39**, 612, 1901; **43**, 49, 1903.
131) Steele u. Denison, Ztschr. f. phys. Chem. **40**, 751, 1902.
131a) Jahn, Ztschr. f. phys. Chem. **58**, 641, 1907.
132) Schuhmeister, Wien. Ber. **79** (2), 603, 1879.
133) Thovert, Compt. rend. **133**, 1197, 1901; **134**, 594, 1902.
134) Graham, Ztschr. f. phys. Chem. **50**, 257, 1905.
135) Öholm, ib. S. 309.
136) Jacquerod, Thèse, Genève 1901.
136a) Touren, Compt. rend. **130**, 908, 1252; **131**, 259, 1900.
137) Noyes u. Coolidge, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 134, 1904.
138) Bodländer, Ztschr. f. phys. Chem. **7**, 316, 1891.
139) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **11**, 127, 1892. S. auch Bathrick, Journ. phys. chem. **1**, 160, 1896.
140) Gérardin, Ann. chim. phys. (4) **5**, 139, 1865.
140a) Herz u. Anders, Ztschr. f. anorg. Chem. **55**, 271, 1907.
140b) Mac Intosh, Journ. phys. Chem. **1**, 474, 1896/7.
140c) Stenquist, Arkiv för Kemi, **2**, Heft 25, 1906.
141) v. Hornbostel, Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 209, 1902.
142) Godlewsky, Anz. d. Akad. Wiss. Krakau **1904**, 239.
143) Schapire, Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 513, 1904.
144) Schlamp, ib. **14**, 272, 1894.

145) Trautz, Ztschr. f. phys. Chem. **53**, 1, 1905.
146) Herz u. Knoch, Ztschr. f. anorg. Chem. **41**, 315, 1904; **45**, 262; **46**, 193, 1905.
146a) Schroeder, Journ. f. prakt. Chem. (2) **77**, 267, 1908.
147) Wolf, Ztschr. f. phys. Chem. **40**, 222, 1902.
148) Walker u. Johnson, Proc. chem. soc. **21**, 233, 1905.
149) Oettel, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 604, 1906.
149a) Richards u. Mueller, Ztschr. f. anorg. Chem. **53**, 423, 1907.
150) Topsoe u. Christiansen, Ann. chim. phys. (5) **1**, 21, 30, 1874.
151) Berthelot, Thermochimie I, Paris 1897, S. 181.
152) Guthrie, Phil. Mag. (4) **49**, 211, 1875.
153) Meusser, Ztschr. f. anorg. Chem. **44**, 79, 1905.
154) de Coppet, Ann. chim. phys. (5) **30**, 416, 1883.
155) Kremers, Pogg. Ann. **97**, 15, 1856.
156) Borgesius, Wied. Ann. **54**, 233, 1895.
157) Thomsen, Pogg. Ann. **142**, 337, 1871.
158) Marignac, Ann. chim. phys. (5) **8**, 410, 1876.
159) Taylor, Journ. of phys. chem. **1**, 724, 1897.
160) Krug u. Mac Elroy, Chem. Centralbl. 1892, II, 157.
161) Dutoit u. Levier, Journ. de chim. phys. **3**, 435, 1905.
162) Walden, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2862, 1899.
163) Fox, Ztschr. f. phys. Chem. **41**, 458, 1902.
164) Tolloczko, ib. **30**, 705, 1899.
164a) Wildermann, Ztschr. f. phys. Chem. **11**, 407, 1893.
164b) Roloff, ib. **13**, 341, 1894.
164c) Jakowkin, ib. **20**, 19, 1896.
165) Boericke, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 57, 1905.
165a) Baxter u. Brink, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 46, 1908.
165b) Kremann u. Kerschbaum, Ztschr. f. anorg. Chem. **56**, 218, 1907.
166) Mulder, Scheikund., Rotterdam 1864, S. 73.
167) Wegner, Dissert. Berlin 1889.
168) Johnson, Trans. Edinb. **45**, I, 193, 1906.
169) Bender, Wied. Ann. **39**, 90, 1890.
170) Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 285, 1887.
171) Lobry de Bruyn, ib. **10**, 787, 1892.
172) Gérardin, Ann. chim. phys. (4) **5**, 155, 1865.
173) Jones u. Carroll, Amer. chem. Journ. **32**, 521, 1904.
174) Laszczynski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2285, 1894.
175) Levi u. Voghera, Gazz. chim. ital. **35**, I, 277, 1905.
175a) Jones u. Bingham, Amer. Chem. Journ. **34**, 481, 1905; Ztschr. f. physik. Chem. **57**, 193, 1906.
175b) Jones u. Veazey, Amer. Chem. Journ. **37**, 405, 1907; Ztschr. f. physik. Chem. **61**, 641, 1908.
176) Walden, Ztschr. f. anorg. Chem. **25**, 209, 1900; **29**, 371, 1902; Ztschr. f. physik. Chem. **59**, 192, 1907.
177) Centnerszwer, Ztschr. f. phys. Chem. **39**, 217, 1901.
178) Lespieau, Compt. rend. **140**, 855, 1905.
179) Bruni u. Manuelli, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 860, 1905.
180) Walden, s. 162, ferner Walden u. Centnerszwer, Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 456, 1903; Smits, ib. **51**, 193, 1905.
181) Péchard, Compt. rend. **130**, 1189, 1900.
182) Bruni u. Manuelli, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 554, 1905.
183) Dawson u. Gawler, Journ. chem. soc. **81**, 524, 1902; Dawson, ib. **85**, 467, 1904.
184) Abegg u. Hamburger, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**, 403, 1906.
185) Johnson, Journ. chem. soc. **31**, 249, 1877.
186) Osaka, Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 744, 1901.
186a) Jakowkin, Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 539, 1894; **20**, 19, 1896.
187) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **21**, 377, 1880.
188) Dawson, Journ. chem. soc. **79**, 238, 1901; **81**, 1086, 1902; Ztschr. f. phys. Chem. **56**, 605, 1906.

189) Caro u. Frank, D.R.P. 88363, 1895; 92587, 1895; 95660, 1896.
190) Bödeker, Jahresber. f. **1860**, 17.
191) Thomsen, Thermochem. Untersuch. Bd. III, 467, 1884—1888.
192) Berthelot, Thermochimie I, 195, 1897.
193) Guthrie, Phil. Mag. (5) **6**, 44, 1878.
194) Griffiths, Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 542.
195) Shields, Ztschr. f. phys. Chem. **12**, 167, 1893.
195a) Walker, Ztschr. f. physik. Chem. **32**, 137, 1900.
196) Pohl, Wien. Akad. Ber. **6**, 587, 1851.
196a) Paternò u. Mazzucchelli, Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) **16**, I, 465, 1907.
197) Joannis, Ann. chim. phys. (5) **26**, 482, 1882.
198) Rüdorff, Pogg. Ann. **145**, 611, 1872.
199) Foote, Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 81, 1903.
200) Herold, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 417, 1905.
200a) Salzbergwerk Neustaßfurt, D.R.P. 189835, 1906.
201) Filhol, Ann. chim. phys. (3) **21**, 415, 1847.
202) Gerlach, Chem. Industr. **9**, 241, 1886.
203) Thomsen, Thermochem. Untersuch. III, 235, 1884—1888.
204) Berthelot, Thermochimie I, 178, 1897.
205) Thomsen, a. a. O. S. 197.
206) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **4**, 513, 1875.
207) Thomsen, a. a. O. S. 82.
207a) Rengade, Compt. rend. **146**, 129, 1908; Bull. soc. chim. (4) **3**, 190, 1908.
208) Pickering, Journ. chem. soc. **63**, 908, 1893.
209) Hausrath, Drud. Ann. **9**, 547, 1902.
210) Loomis, Wied. Ann. **60**, 532, 1897.
211) Jones, Ztschr. f. phys. Chem. **12**, 632, 1893.
212) Kuschel, Wied. Ann. **13**, 289, 1881.
212a) Nordström, Ztschr. f. Elektroch. **13**, 35, 1907.
213) Fraunhofer, Gilb. Ann. **56**, 264, 1817.
213a) Briner, Journ. de chim. phys. **4**, 547, 1906.
214) Hammerl, Compt. rend. **90**, 694, 1880.
215) Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **10**, 51, 1892.
216) Kanitz, ib. **22**, 336, 1897.
217) Winther, ib. **56**, 465, 1906.
218) Friedenthal, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 113, 1904.
220) Hostelet, ib. **11**, 889, 1905.
221) Karsten, Philosophie d. Chemie, 1845.
222) Beketoff, Bull. soc. chim. (2) **41**, 311, 1884.
222a) Badische Anilin- u. Sodafabrik D.R.P. 142467, 143216, 1902.
223) Zusammenstellung der Literatur s. bei Calvert, Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 513, 1901.
224) Joannis, Compt. rend. **116**, 1372, 1893.
224a) Rengade, Ann. chim. phys. (8) **11**, 416, 1907; vgl. Compt. rend. **144**, 753, 1907.
225) Hugot, ib. **129**, 388, 1899.
226) Schöne, Pogg. Ann. **131**, 380, 1867.
227) Bloxam, Journ. chem. soc. **77**, 753, 1900.
228) Sabatier, Ann. chim. phys. (5) **22**, 22, 1881.
229) Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. (2) **5**, 247, 1872.
230) Bock, Wied. Ann. **30**, 631, 1887.
231) Biltz u. Wilke-Dörfurt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 125, 1905.
232) Rothmund, Ztschr. f. phys. Chem. **33**, 401, 1901.
233) Thomsen, Pogg. Ann. **139**, 242, 1870.
234) Hugot, Compt. rend. **129**, 299, 1899.
235) Fabre, Ann. chim. phys. (6) **10**, 506, 1887.
236) Clever u. Muthmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **10**, 117, 1895.
237) Gay-Lussac u. Thénard, Recherches physico-chimiques, **1811**, I, 337.
238) Davy, Philos. Transact. **1809**, 40, 150.
239) Titherley, Journ. chem. soc. **65**, 511, 1894.

240) Curtius und Rissom, Journ. f. prakt. Chem. (2) **58**, 261, 1898; Dennis und Benedict, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 19, 1898.
241) Ruff u. Geisel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 828, 1906.
242) Hugot, Compt. rend. **121**, 206, 1895.
243) Joannis, ib. **119**, 557, 1894.
244) Coppadoro, Gazz. chim. ital. **35**, II, 604, 1905.
245) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **5**, 337, 1875.
246) Wallach, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 677, 1906.
247) Ries, Ztschr. f. Kristallogr. **41**, 243, 1905.
248) Retgers, Ztschr. f. phys. Chem. **5**, 436, 1890.
249) Herbette, Compt. rend. **143**, 128, 1906.
250) Carnelley, Journ. chem. soc. **29**, 489, 1876.
251) Le Chatelier, Bull. soc. chim. (2) **47**, 300, 1887.
252) Foussereau, Compt. rend. **98**, 1325, 1884.
253) Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. (2) **11**, 142, 1875.
254) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **10**, 383, 1877.
255) Derselbe, ib. (5) **4**, 103, 1875.
256) Meyerhoffer, Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 543.
257) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **11**, 314, 1819.
258) Tilden u. Shenstone, Transact. Roy. Soc. **1884**, 34.
259) Muthmann, Ztschr. f. Kristallogr. **22**, 497, 1894.
260) Carnelley u. Carleton-Williams, Journ. chem. soc. **37**, 125, 1880.
261) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **27**, 226, 1882.
262) Pattison u. Muir, Chem. News **33**, 15, 1876.
263) Noyes u. Sammet, Ztschr. f. phys. Chem. **43**, 530, 1903.
264) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **13**, 19, 1878.
265) Carnelley u. O'Shea, Journ. chem. soc. **45**, 409, 1884.
266) Thomsen, Thermochem. Unters. III, 236, 1883—86.
267) Berthelot, Thermochimie I, 187, 1897.
268) Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. (2) **17**, 175, 1878.
269) Kämmerer, ib. **90**, 190, 1863.
269a) Schwicker, Ztschr. f. phys. Chem. **16**, 303, 1895.
269b) Auerbach, Arb. a. d. Kais. Gesundh.-Amt **22**, 591, 1905.
270) Clarke, Sillim. Amer. J. (3) **14**, 281, 1877.
271) Ditte, Ann. chim phys. (4) **21**, 47, 1870.
272) Berthelot, ib. (5) **13**, 27, 1878.
273) Thomsen, Thermochem. Unters. III, 198, 1883—1886.
274) Berthelot, a. a. O., S. 25 (272).
275) Sullivan, Ztschr. f. phys. Chem. **28**, 525, 1899.
276) Kohlrausch, Berl. Akad. Sitzber. **1900**, 1002.
277) Meerburg, Chem. Weekblad **1**, 474, 1904.
278) Liebknecht, Dissert. Berl. 1899.
278a) Sand, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2038, 1906 und spätere Arbeiten.
278b) Barker, Journ. chem. Soc. **93**, 15, 1908.
279) Löwenherz, Ztschr. f. phys. Chem. **18**, 70, 1895.
280) Crofts, Journ. chem. soc. **73**, 593, 1898.
281) Bazlen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1057, 1905. D.R.P. 119676.
282) Moissan, Compt. rend. **135**, 647, 1902.
283) Rammelsberg, Pogg. Ann. **67**, 245, 1846.
284) Berthelot, Ann. chim. phys. (6) **1**, 76, 1884.
285) Barth, Ztschr. f. phys. Chem. **9**, 176, 1892.
286) Berthelot, a. a. O. (s. 284), S. 87.
287) Tutton, Journ. chem. soc. **65**, 628, 1894.
288) Wyrouboff, Ztschr. f. Kristallogr. **11**, 200, 1886.
289) Heycock u. Neville, Journ. chem. soc. **67**, 160, 1895.
290) Trautz, Ztschr. f. phys. Chem. **53**, 1, 1905.
291) Berthelot, siehe 267, S. 190.
292) Pickering, Journ. chem. soc. **47**, 100, 1885.
293) Ogier, Compt. rend. **82**, 1055, 1876.

294) Meyerhoffer, Land.-Börnst.-Meyerh., Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 546.
295) Trevor, Ztschr. f. phys. Chem. **7**, 470, 891.
296) Bruni, Gazz. chim. ital. **27**, I, 548, 1897.
297) Wagner, Ztschr. f. phys. Chem. **5**, 31, 1890.
298) Teudt, Dissert. Erlangen 1900.
299) Roth, Landolt-Börnst.-Meyerh., Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 485.
300) Osaka, Ztschr. f. phys. Chem. **41**, 561, 1902.
301) Raoult, ib. **2**, 489, 1888.
302) Jones, ib. **11**, 536, 1893.
303) Jones u. Mackay, Amer. Chem. Journ. **19**, 114, 1897.
304) Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **2**, 496, 1888.
305) Kohlrausch u. Grüneisen, Berl. Akad. Sitzber. **1904**, 1215.
306) Noyes, Ztschr. f. phys. Chem. **36**, 63, 1901.
307) Drucker, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 211, 1905.
308) Jones u. Douglas, Amer. Chem. Journ. **26**, 428, 1901.
309) Levin, Ztschr. f. phys. Chem. **55**, 513, 1906.
310) Schiff, Lieb. Ann. **118**, 365, 1861.
311) Mitscherlich, Pogg. Ann. **18**, 152, 173, 1830.
312) Schultz-Sellack, Jahresber. f. **1871**, 217.
313) Berthelot, Ann. chim. phys. (4) **29**, 435, 1873.
314) Thomsen, Thermochem. Unters. III, 92, 1883—86.
315) Forch, Wied. Ann. **55**, 100, 1895.
316) Stortenbeker, Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**, 401, 1902.
317) Berthelot, Ann. chim phys. (4) **30**, 442, 1873.
318) Berthelot, ib. (6) **26**, 538, 550, 1892.
319) Marshall, Journ. chem. soc. **59**, 772, 1891.
320) Möller, Ztschr. f. phys. Chem. **12**, 554, 1893.
321) Berthelot, Ann. chim. phys. (6) **17**, 468, 1889.
322) Berthelot, ib. (6) **1**, 81, 1884.
323) Pape, Pogg. Ann. **122**, 408, 1864.
324) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **9**, 157, 1876.
325) Hertlein, Ztschr. f. phys. Chem. **19**, 299, 1896.
326) Heeren, Pogg. Ann. **7**, 72, 1826.
327) Berthelot, Siehe 321, S. 449.
328) Debus, Lieb. Ann. **244**, 110, 1888.
229) Hantzsch u. Semple, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2744, 1895.
330) Hantzsch, ib. **27**, 3264, 1894.
331) Duden, ib. S. 3498.
332) Muthmann u. Schäfer, ib. **26**, 1014, 1893.
333) E. Müller, ib. **36**, 4262, 1903.
334) Tutton, Journ. chem soc. **71**, 846, 1897.
335) Étard, Ann. chim. phys. (7) **2**, 550, 1894.
336) Dennis u. Brown, Journ. Amer. chem. soc. **23**, 358, 1901.
337) Zorn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1509, 1879.
338) Berthelot, Ann. chim. phys. (6) **18**, 574, 1889.
339) Duparc, Couchet u. Schlosser, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 665, 1906.
340) Rây, Journ. chem. soc. **87**, 177, 1905.
341) Berthelot, Thermochimie I, 193, 1897.
342) Divers, Journ. chem. soc. **75**, 86, 1899.
343) Niementowski u. Roszkowski, Ztschr. f. phys. Chem. **22**, 147, 1897.
344) van Eyck, ib. **30**, 430, 1899.
345) Wallerant, Compt. rend. **140**, 264, 1905; **142**, 100, 168, 1906.
346) Person, Ann. chim. phys. (3) **21**, 295, 1847.
346a) Lorenz, Frei u. Jabs, Ztschr. f. phys. Chem. **61**, 468, 1908.
347) Carveth, Journ. Phys. Chem. **2**, 209, 1898.
348) Bellati u. Romanese, Atti Ist. Ven. (6) **3**, 1885; Jahresber. f. **1885**, 200.
349) Graetz, Wied. Ann. **40**, 18, 1890.
350) Braun, Pogg. Ann. **154**, 161, 1875.
351) Bouty u. Poincaré, Compt. rend. **107**, 88, 1888.

351a) Lorenz u. Kalmus, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 17, 244, 1907.
352) Bogorodski, Chem. Zentralbl. **1905**, II, 955.
353) Schrauf, Wien. Akad. Ber. **41**, 769, 1860.
354) Roozeboom, Versl. Akad. Amsterdam, Januar 1902.
355) Smits, ib. Dezember 1905.
356) Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, Braunschweig 1904, Heft 2, S. 351.
357) Lincoln u. Klein, Journ. of phys. Chem. **11**, 318, 1907.
358) Mützel, Wied. Ann. **43**, 15, 1891.
359) Landsberger, Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 452, 1898.
360) Winkelmann, Pogg. Ann. **149**, 1, 1873.
361) Person, Ann. chim. phys. (3) **33**, 437, 1851.
362) Bathrik, Journ. phys. chem. **1**, 160, 1896.
363) Kahlenberg u. Schlundt, ib. **6**, 447, 1902.
364) Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chem. Leipzig 1900, S. 473.
365) Groschuff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1489, 1904.
366) Tilden, Journ. chem. soc. **45**, 266, 1884.
367) Graham, Landolt-Börnst.-Meyerh., Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 448.
368) Foster, Phys. Rev. **8**, 257, 1899.
368a) Stavenhagen, Journ. f. prakt. Chem. **51**, 1, 1895.
368b) Auerbach, Ztschr. f. anorg. Chem. **37**, 364, 1903.
368c) Pasteur, Lieb. Ann. **68**, 309, 1848; Journ. de pharm. chim. **13**, 397, 1848.
369) Warschauer, Ztschr. f. anorg. Chem. **36**, 174, 1903.
369a) Berkeley, Proc. chem. soc. **22**, 321, 1907.
369b) Auerbach, Ztschr. f. Elektroch. **10**, 161, 1904.
370) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **4**, 111, 1875.
370a) de Forcrand, Compt. rend. **146**, 511, 1908.
371) Gerlach, Chem. Industr. **9**, 241, 1886.
372) Thomsen, Siehe 268, S. 198.
373) Thomsen, Thermochem. Unters. III, 1882—1886.
374) Meyerhoffer, Tabellen, 1905, S. 542.
375) Mulder, Scheikund., Rotterdam 1864, S. 97.
376) Gerlach, Salzlösungen, Freiberg 1859.
377) Lescoeur, Ann. chim. phys. (6) **28**, 423, 1892.
377a) Cuno, Ann. Phys. (4) **25**, 346, 1908.
378) Dibbits, Journ. f. prakt. Chem. (2) **10**, 439, 1874.
379) Constam u. Hansen, Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 137, 1896/97.
380) Brown, Journ. Amer. chem. soc. **27**, 1222, 1905.
381) Biltz u. Gahl, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 409, 1905.
382) Delachanal, Ann. chim. phys. (5) **12**, 141, 1877.
383) Kahlenberg u. Lincoln, Journ. phys. chem. **2**, 82, 1898.
384) Atterberg, Öfers. Vetensk. Akad. Förhandl. **1874**, Heft 6, 16.
385) Dukelski, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**, 38, 1906.
387) Atterberg, ib. **48**, 367, 1906.
388) Souchay u. Groll, Journ. f. prakt. Chem. **76**, 470, 1859.
389) Groschuff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1783, 1903.
390) Meyerhoffer, Tabellen, S. 583, 1905.
391) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) **16**, 385, 1877; (2) **18**, 328, 1878.
392) Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 74, 1887.
393) Arrhenius, ib. S. 635.
394) Schaffgottsch, Pogg. Ann. **102**, 293, 1857.
395) Berthelot, siehe 370, S. 94.
396) Thomsen, Landolt-Börnstein-Meyerh., Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 448.
397) Osann, Beilstein, Handbuch I, 402, 1893.
399) Kolbe u. Kempe, Journ. f. prakt. Chem. (2) **4**, 46, 1871.
400) Hofer u. Moest, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 833, 1904.
401) Destouches, Beilstein, Handb. d. organ. Chemie I, 402, 1893.
402) Lescoeur, Ann. chim. phys. (6) **28**, 242, 1893.
403) Melsens, Compt. rend. **19**, 611, 1844.
404) Joule u. Playfair, Memoirs chem. soc. **2**, 401, 1845; **3**, 45, 1848.

405) Engel, Bull. soc. chim. **45**, 318, 1886.
406) Franz, Journ. f. prakt. Chem. (2) **5**, 282, 1872.
407) Graham, siehe Berthelot, Thermochimie I, 198, 1897.
408) Schiff, Lieb. Ann. **125**, 135, 1863.
409) Pribram u. Glücksmann, Monatsh. f. Chem. **19**, 167, 1898.
411) Kahlenberg, Ztschr. f. phys. Chem. **17**, 585, 1895.
412) Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. (2) **34**, 89, 1886.
413) Alluard, Lieb. Ann. **133**, 292, 1865.
414) van't Hoff u. Müller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 857, 1899.
415) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **8**, 466, 1891.
416) Landolt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1076, 1873.
417) Osann, Beilstein, Handbuch I, 792, 1893.

Abgeschlossen im März 1908.

W. Hinrichsen.

Kolloidchemie der Alkalimetalle.

Die kolloiden Alkalimetalle. Sämtliche Alkalimetalle sind von The Svedberg[1]) zuerst durch elektrische Zerstäubung in den kolloidalen Zustand gebracht worden. Natürlich können sie keine Hydrosole bilden, da sie ja schon im gewöhnlichen kompakten Zustande das Wasser energisch zersetzen, vielmehr hat The Svedberg die Zerstäubung in einem indifferenten Lösungsmittel, dem Äthyläther, in höchst gereinigtem und getrocknetem Zustande unter Durchleiten getrockneten Wasserstoffs meist bei tiefer Temperatur ausgeführt, also Äthylätherosole hergestellt. Die Zerstäubung geschieht durch die oszillierenden Entladungen eines sehr hochgespannten Stromes, der durch ein Funkeninduktorium mit eingeschalteten Kondensatoren erhalten werden kann. Dabei bringt man das Alkalimetall in kleinen Stückchen zwischen die Elektroden in einen vom Autor konstruierten und dem spez. Gew. der verwendeten Metalle jeweilig angepaßten Apparat, in welchem nach Einschaltung des Stromes zwischen den einzelnen Metallteilchen und den aus Platin bestehenden Elektroden sich eine große Zahl kleiner Lichtbogen bildet, die eine schnelle Zerstäubung der Metalle herbeiführen.

Die Ätherosole der verschiedenen Alkalimetalle besitzen nun Farben, die mit den Farben ihrer Gase identisch oder wenigstens sehr nahe gleich sind, außerdem wandert die Farbe mit steigendem Atomgewichte des Metalls von den kleineren zu den größeren Wellenlängen, ferner ist die gleiche Verschiebung der Farbe auch an demselben Metalle mit Zunahme der Größe der Solteilchen zu beobachten, ein Befund, der im Gegensatze zu Zsigmondys und Siedentopfs[2]) Beobachtungen steht, welche keinen Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Farbe an anderen Metallhydrosolen, z. B. dem des Goldes, feststellen konnten.

Die Farbe des Lithiumätherosols steht etwas abseits; sie gleicht der des Magnesiumsols und ist braun, wie ja auch chemisch das Lithium dem Magnesium nahesteht. Das Natriumsol ist purpurn, violett bis blau gefärbt (Natriumdampf ist purpurfarben), seine Farbe ist der einer Kaliumpermanganatlösung sehr ähnlich, das Kaliumsol blau bis blaugrün (Dampf blaugrün), das Rubidiumsol grünlichblau bis grünlich (Dampf grünlichblau), das Cäsiumsol blaugrün bis grünlichgrau (Farbe des Dampfes nicht bekannt).

Von hohem Interesse ist nun ein Vergleich dieser Sole, speziell des Natriumsols mit dem in der Natur vorkommenden und dem künstlich dargestellten gefärbten Steinsalze. Wenn auch die Färbungen des letzteren viel mannigfacher sind und unter Umständen durch das ganze Spektrum gehen können, so ist doch zweifellos die Ursache der Färbung in allen Fällen die gleiche.

Namentlich F. Kreutz[3]) hat an natürlichem Steinsalze die verschiedensten Färbungen, blau, violett, grünlich, rötlich, gelblich wahrnehmen können. Künstlich kann Steinsalz auf additivem oder subtraktivem Wege, d. h. entweder durch Zuführung von Natrium oder Entziehung von Chlor (also Reduktion) und zwar auf dem Wege der Bestrahlung oder auch durch Elektrolyse gefärbt werden. Über die Natur der Färbungen herrschten bisher drei Ansichten; entweder sollten sie durch ein Subchlorid oder aber durch metallisches Natrium oder durch eine organische Substanz bedingt sein. Aus reinem Steinsalz, welches sorgfältig durch Ausglühen von allen Flüssigkeitseinschlüssen befreit worden war, konnte H. Siedentopf[4]) durch Behandlung mit Natriumdampf im Vakuum schwach gelb gefärbte Präparate erhalten, die beim geeigneten Erhitzen die verschiedensten Anlauffarben je nach Höhe der Temperatur annehmen. Durch Erhitzung auf Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes des Natriums tritt dagegen vollkommene Entfärbung ein. Bei Untersuchung dieser Präparate im Ultramikroskop erwiesen sich die gelb gefärbten Stellen als optisch leer, während die anderen eine Menge Beugungsscheibchen erkennen ließen, die die Komplementärfarbe der im durchtretenden Lichte beobachteten Farbe besaßen und gewisse Anordnungen zeigten, die darauf hindeuteten, daß das Natriummetall im gasförmigen Zustande in die ultramikroskopischen, sehr unregelmäßig angeordneten Spalten des Steinsalzes eingewandert war und sich dort in ebenfalls ultramikroskopischen, meist nadel- oder blättchenförmigen, zum Teil pleochroitischen Natriumkriställchen verdichtet hatte. Das natürlich gefärbte Steinsalz zeigt dasselbe ultramikroskopische Bild mit dem geringen Unterschiede, daß die Teilchen etwas geordneter erscheinen und bei weitem nicht so zahlreich als beim künstlichen Präparate auftreten. Zwar haben L. Wöhler und Kasarnowski[4a]) die Identität der Ursachen der Färbungen des natürlichen und künstlich gefärbten Steinsalzes geleugnet, weil das natürliche blaue Steinsalz beim Erhitzen rosa, dann gelb und beim Erkalten und Wiedererhitzen farblos wird, während das künstlich gelbbraun gefärbte Salz beim Erhitzen eine violette, rosa, blaue, endlich rote Farbe annimmt, beim Erkalten wieder blau wird, um beim abermaligen Erhitzen dieselbe Folge der Färbungen durchzumachen, weil ferner das künstlich gefärbte Steinsalz starken Pleochroismus aufweist, der dem natürlichen abgeht und weil endlich beim Lösen des künstlich gefärbten Steinsalzes in Wasser dieses alkalische Reaktion annimmt, welche beim natürlichen blauen Salze ausbleibt. Die Forscher nehmen deshalb an, daß das natürlich gefärbte Steinsalz seine Färbung organischen Substanzen, ebenso wie der natürlich gefärbte Fluorit, verdankt, während sie die künstliche Färbung des Steinsalzes, sei sie durch Natriumdampf oder irgendwelche Bestrahlung entstanden, auf die Gegenwart von kolloidem Natrium schieben. Für die Ansicht, daß sowohl im natürlichen wie im künstlich gefärbten Steinsalze kolloides Natrium die färbende Ursache ist, führt nun Siedentopf folgende gewiß stichhaltige Beweisgründe an, die die beiden anderen Theorien stürzen: die Übereinstimmung der ultramikroskopischen Strukturen an künstlich (additiv oder substraktiv) und natürlich gefärbtem Steinsalze; das schnelle Verschwinden der Färbungen an beiden Arten in der Nähe des Siedepunktes des Natriums*); die

*) Anm.: Daß natürlich gefärbtes Steinsalz bei tieferer Temperatur als künstlich gefärbtes sich entfärbt, hat, wie Siedentopf sehr richtig hervorhebt, darin seinen Grund, daß die im natürlich gefärbten Steinsalze vorhandenen Flüssigkeitseinschlüsse schon bei unter dem Siedepunkte des Natriums liegenden Temperaturen eine so hohe

Übereinstimmung dieser Färbungen und Farbenwandlungen bei Temperaturerhöhung und der ultramikroskopischen Erscheinungen mit den Färbungen der von W. Wood[5]) im Vakuum hergestellten Häuten aus reinem Natrium; das analoge Verhalten der Steinsalzfärbungen und der Färbungen von Gläsern oder Lösungen durch kolloide Metalle; die halbmetallische Absorption der Teilchen im gefärbten Steinsalz, die auf eine viel größere Differenz der Brechungsexponenten der Teilchen und des NaCl hindeuten, als bei Annahme von Subchloriden zulässig wäre; die Notwendigkeit der Annahme vieler Modifikationen der Subchloride, die noch dieselben Eigenschaften wie die von Wood dargestellten Natriumhäutchen besitzen müßten; die photoelektrischen Eigenschaften, welche allein schon Elster und Geitel[6]) zur Annahme von Natrium als färbendes Agens geführt hatten. Daß das Natrium in blättchen- oder nadelförmigen ultramikroskopischen Kristallen vorhanden ist, wird dann speziell noch dadurch bewiesen, daß die ultramikroskopischen Teilchen eine anomale, zum Teil mit Pleochroismus verbundene Polarisation besitzen.

Kolloides NaCl und NaBr. Arthur Michael[7]) hatte verschiedene Umsetzungen zwischen organischen Natriumverbindungen und ebensolchen chlorhaltigen Stoffen in Benzollösung auszuführen versucht, zu seinem Erstaunen aber keine Ausscheidung von Chlornatrium, sondern eine gelbe Lösung erhalten, die mit Spuren von Wasser sofort, mit Alkoholen viel langsamer kristallinisches Chlornatrium ausscheidet. Auch nach dem Abdunsten des Benzols tritt keine kristallinische Ausscheidung ein, sondern es entsteht eine gelbliche bis gelblichrote Flüssigkeit, die viel unbeständiger ist als die Benzollösung, zwar von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Nitrobenzol unverändert aufgenommen wird, aber durch Alkohole, Essigester schnell, ja sogar langsam von Chloroform unter Ausscheidung von Chlornatrium zersetzt wird. Auch durch Erhitzen auf Temperaturen über 150^0 tritt die gleiche Zersetzung ein. Michael glaubte das Ausbleiben der Chlornatriumausscheidung auf die Bildung von Additionsprodukten zurückführen zu müssen, hat sich aber vergeblich bemüht, Konstitutionsbestimmungen auszuführen, da hierbei immer Zersetzung eintrat. Bald darauf hat Paal[8]) diese Versuche wiederholt und hat nachweisen können, daß bei derartigen Umsetzungen keine Additionsprodukte entstehen, vielmehr die Reaktion normal verläuft, indem nur deshalb keine Chlornatriumausscheidung eintritt, weil dieses in kolloider Lösung im Benzol verbleibt. Den Beweis hierfür hat Paal dadurch erbracht, daß es ihm gelungen ist, aus der bei der Umsetzung entstehenden gelben opalisierenden Flüssigkeit durch Zusatz von Petroläther einen Niederschlag zu erhalten, welcher zu 60—70 Proz., also zu einem viel höheren Prozentsatze als dem Additionsprodukte nach Michael entsprechen würde, aus Chlornatrium besteht, mit Petroläther gewaschen werden kann und noch petrolätherfeucht

Dampftension besitzen, daß der Dampf zum Natrium gelangt, auf dieses chemisch einwirkt und dadurch die Ursache der Färbung vernichtet; während beim künstlich gefärbten, einschlußfreien Steinsalze nur durch Herausdestillieren des Natriums aus dem Steinsalz Entfärbung eintritt. Daß beim Lösen des natürlichen blauen Steinsalzes in Wasser keine alkalische Reaktion zu beobachten ist, schiebt Siedentopf auf die äußerst geringe Menge an Natrium in diesem Stoffe. Die Annahme einer geringen Dissoziation des NaCl in freies Natrium und Chlor durch Einwirkung irgendwelcher Bestrahlung (Radium?) könnte diese Eigentümlichkeit noch besser erklären, müßte aber erst noch bewiesen werden. Hiermit würde gewiß auch der Unterschied im Verhalten der Färbung bei der Erhitzung gegenüber dem künstlich gefärbten Salze, den Wöhler und Kasarnowski erkannten, im Zusammenhang stehen.

vollkommen in Benzol zur ursprünglichen gelben, opalisierenden Flüssigkeit, dem Organosol, löslich ist, während die filtrierte Lösung vollkommen frei von NaCl geworden ist. Daß der erhaltene Niederschlag nicht aus reinem Chlornatrium besteht, hat darin seinen Grund, daß das letztere eine Adsorptionsverbindung eingegangen ist mit einem natriumhaltigen, höhermolekularen organischen Stoffe, wofür auch ein geringer (gegen 4 Proz. betragender) Überschuß an Natrium über den Chlorgehalt spricht. Dieser Gehalt an natriumhaltiger organischer Verbindung im Chlornatrium ist offenbar Bedingung für die Beständigkeit des Organosols; denn es ist nicht möglich, auch durch wiederholte Fällung des letzteren mit Petroläther den Chlornatriumgehalt der Fällung bis auf 100 Proz. zu bringen. Außerdem sind die amorphen gallertartigen Ausscheidungen, die bei gewissen Reaktionen, z. B. bei Anwendung von Acetylchlorid, direkt entstehen, nach dem Auswaschen mit Benzol bedeutend reicher an NaCl, also ärmer an organischer Substanz, so daß offenbar durch Verarmung des Kolloids an adsorbierter organischer Substanz die Gelbildung herbeigeführt wird.

Dieselben Versuche hat dann Paal[9]) auch auf Reaktionen zwischen bromsubstituierten Stoffen und organischen Natriumverbindungen ausgedehnt. Es haben sich die gleichen Resultate wie bei den Chlorverbindungen ergeben mit dem Unterschiede, daß das Benzolsol des Bromnatriums viel unbeständiger als das des Chlornatriums ist, z. B. nur durch sorgfältigen Ausschluß der Luftfeuchtigkeit vom Reaktionsgemisch zu erhalten ist. Ja selbst ein Zusatz von Ligroin zum Reaktionsgemisch läßt teilweise das Gel entstehen, während sich beim Chlornatrium in diesem Falle zwar eine Trübung bildet, aber durch Benzolzusatz sofort verschwindet.

Ein Benzol- oder anderes Organosol des Jodnatriums zu erhalten, ist Paal nicht gelungen. Bei Umsetzungen zwischen jod- und natriumhaltigen organischen Verbindungen in Benzollösung entsteht vielmehr nicht einmal ein Gel des Jodnatriums, sondern dieses scheidet sich stets in kristallinischem Zustande aus.

Mit zunehmendem Atomgewichte der Halogene werden also deren Natriumverbindungen immer weniger fähig, Organosole zu bilden. Es ist ferner von besonderem Werte, daß Paal darauf hingewiesen hat, daß die Abscheidung kristallinischen Halogennatriums aus dem Organosole durch Flüssigkeiten um so schneller vor sich geht, je leichter diese das Salz zu lösen vermögen. Wasser wirkt demnach schon in geringster Menge in diesem Sinne, dann folgt Methylalkohol, dann erst Äthylalkohol usf. Daher muß auch zur Gewinnung des unbeständigeren Benzolsols des Bromnatriums Luftfeuchtigkeit sorgfältig vermieden werden. Dagegen ist namentlich das Benzolsol des Chlornatriums gegen Erhitzung verhältnismäßig beständig, erst oberhalb 150° beginnt dessen langsame Zerstörung und die Zersetzungsgeschwindigkeit hat erst gegen 200° eine erhebliche Größe erreicht. Über die Art des mit dem Halogennatrium als Adsorptionsverbindung vereinigten organischen, natriumhaltigen Stoffes hat Paal bisher noch nichts aussagen können, genug, daß er offenbar eine wesentliche Rolle bei der Solbildung der Natriumhaloide spielt.

Über **kolloides Natriumcarbonat** findet sich nur eine dürftige Angabe in einem Berichte[10]) über eine Sitzung der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft, in der Charitschoff über diesen Gegenstand vorgetragen hat. Hiernach lösen sich die Natriumsalze einbasischer Naphten-

säuren bei Gegenwart eines Überschusses der Säuren in Kohlenwasserstoffen vielleicht als saure Salze. Die Lösungen werden durch Kohlensäure zersetzt, aber das gebildete Natriumcarbonat scheidet sich so fein verteilt aus, daß es lange in Suspension bleibt und durchs Filter geht. Die Bildung des Sols der Soda geht also auf dieselbe Weise vor sich, wie die des Chlor- und Bromnatriumsols.

---

1) Svedberg, Ber. **38**, 3616, 1905 und **39**, 1705, 1906. Arkiv f. Kemi etc. **2**, Nr. 14, S. 1 und Nr. 21, S. 1, 1905/6.
2) Zsigmondy und Siedentopf, Ztschr. Elektrochem. **8**, 684, 1902; Ann. Phys. (4) **10**, 35, 1903; Verh. d. deutsch. physik. Ges. **5**, 212, 1903.
3) Kreutz, Abh. Akad. Wiss. Krakau, April 1892, April 1895 und März 1896.
4) Siedentopf, Verh. d. deutsch. physik. Ges. **7**, 268, 1905.
4a) Wöhler und Kasarnowski, Zeitschr. anorg. Chem. **47**, 353, 1905.
5) Wood, Phil. Mag. (6) **3**, 396, 1902.
6) Elster und Geitel, Wied. Ann. **59**, 487, 1896.
7) Michael, Ber. **38**, 3217, 1905.
8) Paal, Ber. **39**, 1436, 1906 und Paal und Kühn, ebenda S. 2859.
9) Paal und Kühn, Ber. **39**, 2863, 1906.
10) Chemikerzeit. **31**, 716, 1907.

Abgeschlossen im Dezember 1907.

Lottermoser.

Rubidium. Rb.

Atomgewicht des Rubidiums.

Moderner Wert: Rb = 85,448 (m) (O = 16, Ag = 107,883).
Antiker Wert: Rb = 85,485 (a) (Ag = 107,930).

a) Wahl des Atomgewichts.

Als Bunsen 1861 das Rubidium entdeckt hatte, erkannte er auf Grund des chemischen Verhaltens seiner Verbindungen, daß das neue Element der Gruppe der Alkalimetalle angehört, und dies wurde auch durch die Harmonie seiner Spektrallinien bestätigt. Daß sein Atomgewicht, von der Größenordnung Rb = 85, mit seinem H-Äquivalent identisch ist und daß seine gewöhnlichen Verbindungen der Form RbX entsprechen, dafür sprechen ferner folgende Gründe:

1. Das von van't Hoff auf Lösungen ausgedehnte Gesetz von Avogadro, denn das Verhalten der Rubidiumverbindungen in wäßrigen Lösungen weist auf die Existenz eines Kations $Rb^{\cdot}$ in denselben hin. Die Schmelzpunkterniedrigungen von $BiCl_3$ und von $HgCl_2$ durch RbCl entsprechen dem angenommenen Atomgewicht.

2. Von der spezifischen Wärme der Rubidiumverbindungen wissen wir so viel, daß die Molekularwärme des Rb_2CO_3 = 28,4 der Molekularwärme des K_2CO_3 = 28,5—29,9 und des Na_2CO_3 = 26,1—28,9 gut entspricht. Wäre das Carbonat $Rb''CO_3$, so müßte seine Molekularwärme 20—21 betragen. Ähnliches gilt von RbCl.

3. Mit der Regel vom Isomorphismus steht das Rubidium infolge seines vollkommenen Isomorphismus mit dem Kalium und dem Cäsium in vielen ihrer Verbindungen im erwarteten Einklang.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew steht das Atomgewicht des Rubidiums ebenfalls im Einklang, denn die Eigenschaften des Rubidiums und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 85 eines in der I. Gruppe, 6. Reihe (I—6) des natürlichen Systems stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Bunsen[1]), 1861, reinigte sein Präparat durch fraktioniertes Kristallisieren der Chloroplatinate der Alkalimetalle. Aus 1 g RbCl erhielt er durch Fällung in Silbernitrat in vier Versuchen 1,1850—1,1880 g AgCl. Im Mittel ist das Verhältnis RbCl : AgCl = 84,253 : 100. Daraus folgt der auf Ag = 107,93 bezogene antike Wert für das Atomgewicht **Rb = 85,30** (a).

2. Piccard[2]), 1862. Das Verfahren war analog demjenigen von Bunsen in 1. In vier Versuchen wurde aus 1,001—1,5141 g RbCl 1,1850—1,7934 g AgCl und 0,0018—0,0030 g Ag erhalten. Im Mittel ist das Verhältnis RbCl : AgCl = 84,290 : 100. Daraus folgt der auf Ag = 107,93 bezogene antike Wert für das Atomgewicht **Rb = 85,35** (a).

3. Godeffroy[3]), 1876, trennte das Rubidium vom Cäsium durch Umkristallisieren der Alaune, bis die Präparate spektroskopisch rein waren. In vier Versuchen erhielt er aus 1,4055—2,273 g RbCl 1,6665—2,6946 g AgCl. Im Mittel ist das Verhältnis RbCl : AgCl = 84,3345 : 100. Daraus folgt der antike Wert für das Atomgewicht **Rb = 85,42** (a)

4. Heycock[4]), 1882, gibt seine Resultate ohne jegliche Einzelheit an.

a) Auf maßanalytischem Wege fand er als Mittel von vielen Versuchen das Verhältnis Ag : RbCl = 107,93 : 120,801. Daraus folgt der antike Wert für das Atomgewicht **Rb = 85,33** (a)

b) In zwei Versuchen wurde in ähnlicher Weise das folgende Verhältnis gefunden: Ag : RbBr = 107,93 : 165,3895. Daraus folgt der antike Wert für das Atomgewicht **Rb = 85,437** (a).

Der letzte Wert stimmt ziemlich gut mit dem von Archibald in 5. gefundenen Werte überein. Unsere, an den Autor gerichtete höfliche Bitte, uns etwas über die Darstellung und Analyse seiner Rubidiumverbindungen mitzuteilen, ist leider unbeantwortet geblieben.

5. Archibald[5]), 1904. Diese Arbeit ist gewissermaßen eine Fortsetzung der von Richards und Archibald ausgeführten Untersuchung über das Atomgewicht des Cäsiums (s. dieses). Das schon ziemlich reine Anfangsmaterial, Rubidiumjodid — es waren zwei verschiedene Präparate —, wurde dadurch gereinigt, daß es zunächst in das Dichlorojodid $RbCl_2J$ übergeführt wurde, welches zehnmal unlöslicher ist als das Kaliumdichlorojodid. Das eine Präparat wurde zehnmal, das andere fünfzehnmal umkristallisiert und dadurch jede Spur von Kalium entfernt. Das Salz wurde bei 85° in das RbCl übergeführt und dieses durch Fällen mit gasförmiger Salzsäure aus wäßriger Lösung, welcher Prozeß zehn- resp. fünfzehnmal wiederholt wurde, von jeder Spur des viel leichter löslichen Cäsiumchlorids befreit. Ein anderes Präparat wurde durch Fällung des Rb_2SO_4 mit Bariumhydroxyd in das RbOH und dieses in das Hydrotartrat übergeführt und achtmal umkristallisiert, wodurch jede Spur des achtmal leichter löslichen Cäsiumsalzes entfernt wurde, und endlich noch einigemal als Chlorid durch Salzsäure gefällt.

Das Silber wurde, wie bei Richards üblich, durch Behandeln des reinen Chlorids mit Invertzucker und Natron, endlich durch Elektrolyse gereinigt. Die erhaltenen Silberkristalle wurden auf einem, durch Glühen von Kalk und Calciumnitrat dargestellten Kalkschiffchen geschmolzen. Dazu bemerken wir, daß dieser Prozeß nicht im Vakuum vorgenommen wurde, und da selbst ein auf diese Weise geschmolzenes Silber etwas Sauerstoff zurückhält, herrührend aus dem okkludierten Silbernitrat, so muß das Silber von Archibald nicht frei von Sauerstoff gewesen sein (siehe Richards und Wells beim Atomgewicht des Natriums und des Chlors S. 183). In neuester Zeit wird bei Richards das Silber zuerst im Wasserstoffstrome und dann noch im Vakuum geschmolzen.

Die Bestimmung des Atomgewichts wurde nach vier Methoden ausgeführt, wobei die Verhältnisse RbCl : AgCl; RbCl : Ag; RbBr : AgBr und RbBr : Ag bestimmt wurden.

a) Bestimmung des Verhältnisses RbCl:AgCl. Das wasserfreie Chlorid wurde durch Schmelzen des durch Salzsäure gefällten Chlorids im Stickstoffstrome dargestellt. Seine verdünnte Lösung in etwa 660 ccm Wasser wurde mit einer auf etwa 500 ccm verdünnten Lösung von Silber, ausgewogen in sehr geringem Überschuß, gefällt. Das Chlorsilber wurde auf einem Goochtiegel gesammelt, bei 125° getrocknet, dann geschmolzen und gewogen und der von den Waschwässern gelöste geringe Anteil davon wurde nephelometrisch und gewichtsanalytisch bestimmt.

Die Resultate dieser Bestimmungsreihe sind aus den Spalten 1, 2 und 4 der weiter unten angeführten Tafel ersichtlich, die ich, um Raum zu sparen, aus den zwei Tafeln der Originalabhandlung zusammengestellt habe.

Aus dem mittleren Verhältnis RbCl:AgCl = 84,3485:100 ergeben sich die folgenden Werte für das Atomgewicht des Rubidiums:

der moderne Wert (für Ag = 107,883) **Rb = 85,448** (m)
und der antike Wert (für Ag = 107,930) **Rb = 85,485** (a).

b) Bestimmung des Verhältnisses RbCl:Ag. In den Filtraten, die bei den sub a) angeführten Analysen erhalten wurden, wurde der geringe Überschuß des angewandten Silbers nephelometrisch bestimmt und von dem Silber in Abzug gebracht. Die Resultate sind aus den Spalten 1, 3 und 5 der folgenden Tafel ersichtlich:

RbCl g	AgCl g	Ag g	RbCl für 100 AgCl	RbCl für 100 Ag
1,99966	2,37070	1,78454	84,349	112,054
2,06480	2,44778	1,84241	84,354	112,070
2,29368	2,71960	2,04710	84,339	112,046
1,09495	1,29796	0,97702	84,360	112,070
2,14381	2,54118	1,91316	84,364	112,056
2,89700	3,43475	2,58550	84,344	112,047
2,19692	2,60452	1,96076	84,350	112,044
2,14543	2,54386	1,91462	84,338	112,055
2,12164	2,51557	1,89346	84,341	112,052
2,25777	2,67685	2,01515	84,344	112,040
2,18057	2,58528	1,94594	84,346	112,057
2,32699	2,75878	2,07668	84,348	112,053
4,00035	4,74233	3,56998	84,354	112,055
2,43440	2,88613	2,17233	84,348	112,064
		Mittelwerte:	84,3485	112,0545

Aus dem Verhältnis, im Mittel RbCl:Ag = 112,0545:100, ergeben sich die folgenden Werte für das Atomgewicht des Rubidiums:

der moderne Wert (Ag = 107,883) **Rb = 85,430** (m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Rb = 85,467** (a).

Diese beiden Werte sind im Vergleich mit dem aus dem vorhergehenden und den zwei nachfolgenden Verhältnissen abgeleiteten auffallend niedrig, wenn auch die in der Originalabhandlung mit dem alten und wie wir jetzt wissen, unrichtigen Chlorwerte von Stas Cl = 35,455 ausgeführte Berechnung in dieser Reihe einen Atomgewichtswert ergab, der mit den aus den übrigen drei Verhältnissen abgeleiteten Werten ausgezeichnet übereinstimmt. Mit den unrichtigen Werten des Originals und Ag = 107,93 ergab sich aus a) Rb = 85,488, aus b) Rb = 85,485, aus c) Rb = 85,484 und aus d) Rb = 85,483. Jetzt ergibt sich, ebenfalls mit Ag = 107,93, für b) Rb = 85,430 statt 85,485.

Die eine von den möglichen Erklärungen dieser Anomalie ist von großem Interesse für die Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen. Aus dem Verhältnis der oben angewandten Mengen Silber zu den aus denselben erhaltenen Mengen von Chlorsilber ergibt sich nach Archibald das Verhältnis AgCl : Ag = 100 : 75,274, welches wir zu Ag : AgCl = 100 : 132,848 umrechnen. Da aber dieses Verhältnis von Richards und Wells sehr genau zu 132,867 bestimmt wurde (siehe S. 184), so beträgt die Differenz — 0,019. Dieselbe gibt einen Ausdruck für die im Silber von Archibald enthaltene Menge von gasförmigen Verunreinigungen, vorzugsweise Sauerstoff, plus dem durch die geringe Löslichkeit des Chlorsilbers in den obigen Filtraten der Bestimmung entgangenen Chlorsilber. Nehmen wir an, daß von den 0,019 Proz. auf den Sauerstoff 0,015 entfällt, d. i. 0,00015 g für 1 g Silber, so kommt die ursprüngliche, mit den Resultaten der übrigen drei Versuchsreihen gut übereinstimmende Zahl Rb = 85,4855 heraus (Ag = 107,930).

Gegen diese Erklärungsweise spricht aber leider der Umstand, daß sich der durch das unreine Silber beim Chlorid bedingte Fehler bei der Bestimmung des ganz analogen Verhältnisses RbBr : Ag (siehe d) nicht wiederholt, denn der auf Ag = 107,93 und Br = 79,953 bezogene Wert beträgt Rb = 85,485 und ist identisch mit dem aus dem einwandfreien Verhältnis RbBr : AgBr abgeleiteten Wert Rb = 85,484. Richards fand bei den analogen Versuchen mit $SrCl_2$ und $SrBr_2$, daß das Atomgewicht des Chlors von Stas nicht richtig sein kann.

Da bei der Bestimmung des Verhältnisses b) RbCl : Ag ein Fehler begangen wurde, in dessen Erklärung wir uns nicht einlassen können, so glauben wir dazu berechtigt zu sein, das sich hierbei ergebende Atomgewicht des Rubidiums bei der Ableitung des endgültigen Mittelwertes der vier Reihen auszulassen.

c) Bestimmung des Verhältnisses RbBr : AgBr. Aus sorgfältig gereinigtem Brom wurde zunächst reine Bromwasserstoffsäure bereitet. Das Rubidium wurde wiederholt als Hydrotartrat umkristallisiert und dieses wurde in das Tribromid übergeführt, welches wiederholt umkristallisiert wurde, um etwaige (aber nicht vorhandene) Spuren anderer Alkalisalze zu entfernen. Dann wurde das Tribromid durch Erhitzen in das Monobromid RbBr übergeführt, dieses durch Bromwasserstoff umgefällt. und das zur Analyse bestimmte Salz wurde durch Schmelzen in Stickstoff, dem etwas trockener Bromwasserstoff beigemengt war, geschmolzen.

Die Analyse wurde wie beim Chlorid ausgeführt. Der im Filtrat vorhandene geringe Überschuß von Silber wurde durch Bromwasserstoffsäure gefällt, und die Korrektion für das gelöste Bromsilber war natürlich viel geringer als beim Chlorsilber.

Die Resultate sind unter d) in der beide Bestimmungsreihen zusammenfassenden Tafel als Spalten 1, 2, 4 angeführt. Im Mittel beträgt das Verhältnis RbBr : AgBr = 88,0533 : 100. Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Rubidiums

der moderne Wert (Ag = 107,883) **Rb = 85,447** (m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Rb = 85,484** (a).

d) Bestimmung des Verhältnisses RbBr : Ag. Die bei der gravimetrischen und nephelometrischen Bestimmung des Verhältnisses erhaltenen Resultate sind aus den Spalten 1, 3 und 5 der folgenden Tafel ersichtlich (Vakuumgewichte).

RbBr g	AgBr g	Ag g	Teile RbBr für 100 AgCl	RbBr für 100 Ag
2,68170	3,04578	1,74930	88,047	153,301
2,07280	2,35401	1,35230	88,054	153,280
2,10086	2,38589	1,37061	88,053	153,278
2,61044	2,96462	1,70300	88,053	153,285
3,84082	4,36215	2,50590	88,049	153,272
3,77852	4,29084	2,46502	88,061	153,287
4,34299	4,93210	2,83340	88,056	153,278
		Mittelwerte:	88,0533	153,2830

Aus dem mittleren Verhältnis RbBr : Ag = 153,283 : 100 ergibt sich für das Atomgewicht des Rubidiums

der moderne Wert (Ag = 107,883) **Rb = 85,448** (m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Rb = 85,485** (a).

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Rb moderner Wert (O = 16, Ag = 107,883)	Atomgewicht des Rb antiker Wert (Ag = 107,930)
Bunsen	1861	RbCl : AgCl	—	85,30
Piccard	1862	RbCl : AgCl	—	85,35
Godeffroy	1876	RbCl : AgCl	—	85,42
Heycock	1882	RbCl : Ag	—	85,33
		RbBr : Ag	—	85,44
Archibald	1904	RbCl : AgCl	85,448*	85,485*
		RbCl : Ag	85,430	85,467
		RbBr : AgBr	85,447*	85,484*
		RbBr : Ag	85,448*	85,485*

Schlußfolgerung. Die endgültigen Werte für das Atomgewicht des Rubidiums haben wir nur aus den drei unter den vier von Archibald bestimmten Verhältnissen, deren Resultate wir mit einem * bezeichnet haben, abgeleitet. Ihre Resultate sind identisch, aber das zweite Resultat haben wir unberücksichtigt gelassen.

Die beiden Atomgewichtswerte des Rubidiums betragen:

moderner Wert: **Rb = 85,448** (m) (I),
antiker Wert: **Rb = 85,485** (a) (I),

mit einer Unsicherheit (des modernen Wertes), die wohl nur in den Einheiten der dritten Dezimalstelle liegt. Die Atomgewichtskommission nimmt Rb = 85,5 an.

1) Bunsen, Pogg. Ann. **113**, 339, 1861.
2) Piccard, Journ. prakt. Chem. **86**, 449, 1862.
3) Godeffroy, Lieb. Ann. **181**, 189, 1876.
4) Heycock, British Association Report 1882, 449, zitiert bei Clarke, S. 88.
5) Archibald, Journ. Chem. Soc. **85**, 776—790, 1904.

Brauner.

Rubidium.

Das Rubidium ist in der Natur außerordentlich verbreitet, jedoch stets nur in sehr kleinen Mengen als Begleiter anderer Alkalimetalle. So findet es sich in Lithiumglimmer (Lepidolith) bis über 1 Proz., in den Staßfurter Kalisalzlagern, in der Asche zahlreicher Pflanzen, mithin als Bestandteil der Ackererde, endlich spurenweise in vielen Mineralwässern.

Zuerst beobachtet wurde das Element von Bunsen und Kirchhoff [1]) im Jahre 1861 gelegentlich der spektralanalytischen Untersuchung des Dürkheimer Mineralwassers sowie eines sächsischen Lepidoliths, nachdem im Jahre vorher die Entdeckung des Cäsiums vorausgegangen war. Der Name wurde dem neuen Alkalimetalle wegen der beiden charakteristischen Spektrallinien im Rot (von „rubidus", dunkelrot) zuerteilt.

Gewinnung von Rubidiumverbindungen. Das wichtigste Ausgangsmaterial bilden heute die bei der Fabrikation von Kaliumchlorid aus Carnallit verbleibenden Mutterlaugen, in denen das Rubidium als Rubidiumcarnallit ($MgCl_3Rb$) enthalten ist; bei genügender Anreicherung kann aus solchen Laugen mit Aluminiumsulfat schwer löslicher Rubidiumalaun, $AlRb(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ gefällt werden. Die vollkommene Trennung des Rubidiums von den nächstverwandten Metallen, K und Cs, gelingt nur mittels fraktionierter Kristallisation. Zu diesem Zwecke können die Platinchloriddoppelsalze benutzt werden, deren Löslichkeitsverhältnisse aus der folgenden Zusammenstellung hervorgehen (Bunsen [2]):

Temp.	K_2PtCl_6	Rb_2PtCl_6	Cs_2PtCl_6
0°	0,74 g	0,184 g	0,024 g
10°	0,90 „	0,154 „	0,050 „
20°	1,12 „	0,141 „	0,079 „
30°	1,41 „	0,145 „	0,110 „
40°	1,76 „	0,166 „	0,142 „
50°	2,17 „	0,203 „	0,177 „
60°	2,64 „	0,258 „	0,213 „
70°	3,19 „	0,329 „	0,251 „
80°	3,79 „	0,417 „	0,291 „
90°	4,45 „	0,521 „	0,332 „
100°	5,18 „	0,634 „	0,377 „ in 100 g Wasser.

Noch leichter gelingt die Trennung mittels der Alaune, deren Löslichkeit bei 17° von Redtenbacher [3]) folgendermaßen angegeben wird:

	K-Alaun	Rb-Alaun	Cs-Alaun
Lösl.:	13,5 g	2,27 g	0,619 g in 100 g Wasser.

Am besten und bequemsten soll die Reindarstellung von Rb-Verbindungen über den Rubidiumeisenalaun vor sich gehen (Erdmann[3a])). Auch die Doppelchloride mit Zinnchlorid (Sharples[4]), Stolba[5])) und mit Antimontrichlorid sind hierfür in Vorschlag gebracht worden (Muthmann[6])).

Darstellung von metallischem Rubidium. Das Metall kann nach einer der beim Natrium besprochenen Methoden z. B. aus dem beim Verkohlen des Tartrats erhaltenen Gemenge von Carbonat und Kohle oder durch Elektrolyse von geschmolzenem Rubidiumchlorid dargestellt werden.[1]) Zweckmäßiger ist die Gewinnung aus Rubidiumhydroxyd und metallischem Magnesium durch Erhitzen im Wasserstoffstrome, wobei Rubidium abdestilliert und unter flüssigem Paraffin aufgefangen wird (Gräfe und Eckardt[7]), Erdmann und Köthner[8])). Hackspill[9]) verwendet die Einwirkung von metallischem Calcium auf Rubidiumchlorid zur Darstellung des Metalls.

Eigenschaften. Das Rubidium bildet ein silberweißes Metall, das an frischen Schnittflächen wie die übrigen Alkalimetalle glänzend ist, aber an der Luft sofort anläuft. Es ist nächst dem Cäsium das weichste Metall (Härtenummer 0,3 nach der Rydbergschen Skala) und besitzt auch bei —10° noch wachsweiche Konsistenz.[1]) Der Schmelzpunkt liegt nach Bunsen[1]) sowie nach Erdmann und Köthner[8]) bei 38,5°, nach Eckardt[10]) bei 37,80°. Der Siedepunkt wurde von Ruff und Johannsen[11]) bei Atmosphärendruck zu 696° durch direkte Destillation im gußeisernen Rohre mittels Thermoelements beobachtet. Der Dampf ist blau mit einem Stich ins Grünliche. Für das spezifische Gewicht gibt Bunsen[1]) den Wert 1,52 an. Erdmann und Köthner[8]) ermittelten die Dichte des unmittelbar aus dem Schmelzfluß erstarrten, also nicht gepreßten Metalls bei 15° zu 1,5220. Richards und Brink[12]) erhielten bei 20° die Dichte 1,532. Das Atomvolumen ergibt sich daraus zu 55,8, also größer als das des Kaliums. Dem entspricht auch die größere Zusammendrückbarkeit des Rubidiums, die Richards[12a]) zu 40 Millionstel des Volumens für 1 Megabar Druck (= 75 cm Hg) nach Messungen zwischen 100 und 500 Megabars bestimmte.

Das Rubidium weist in den meisten seiner Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit dem Kalium auf, dem es im periodischen System folgt. In kristallographischer Hinsicht stehen jedoch die Rubidiumverbindungen denen von Cäsium näher als von Kalium, wie aus Beobachtungen von Tutton[13]) an den Selenaten, von Marshall[14]) an den Persulfaten, von Sachs[15]) an den Uranyldoppelnitraten der drei Elemente hervorgeht. Die gleiche Beziehung gilt auch für die spezifischen Gewichte und die Schmelzpunkte der Metalle:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Dichte:	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87
Schmp.:	186°	97°	62,5°	38,5°	26,5°.

Mit Luft und mit Wasser reagiert Rubidium noch viel heftiger als Kalium; bei völlig reiner Oberfläche entzündet es sich sogar in ganz trockenem Sauerstoff ohne äußere Wärmezufuhr.

Rubidiumion. Rubidium ist einwertig wie die übrigen Alkalimetalle und bildet ausschließlich einwertige Ionen, die in ihren Eigenschaften dem Kaliumion entsprechen. Es ist noch elektropositiver als das Kalium, d. h. seine Ionisierungstendenz ist noch größer als bei diesem. Dies ergibt sich z. B. aus der Stromrichtung in einem aus Rb-Amalgam, K-Amalgam und den Lösungen der Chloride zusammengesetzten Element. Ein Zahlenwert für das elektro-

lytische Potential oder die Entladungsspannung des Rubidiums läßt sich nicht angeben, da die vorliegenden thermochemischen Daten zur Berechnung eines Annäherungswertes nicht ausreichen (vergl. Gruppenübersicht S. 1). Der großen Elektroaffinität entspricht die hohe Ionisierungswärme, die Ostwald[88]) zu + 62,6 Cal berechnet. Im Zusammenhang hiermit steht die große Löslichkeit der meisten Rb-Salze. Nur die Salze mit den stärksten Anionen (ClO_3', ClO_4', NO_3', $Al(SO_4)_2'$, $PtCl_6''$ usw.) weisen geringere Löslichkeiten als die entsprechenden K-Salze auf („inverse Löslichkeitsreihen" von Abegg und Bodländer[72])). Die große Ionisierungstendenz des Rubidiums findet ferner ihren Ausdruck in der noch geringeren Neigung zur Komplexbildung als beim Natrium und Kalium, die ihrerseits wieder in dem niedrigeren Kristallwassergehalt der Rb-Verbindungen zutage tritt.

Das Rb-Ion ist farblos. Seine elektrolytische Beweglichkeit bei 18° berechnete Kohlrausch[16, 17]) aus den besten Leitfähigkeitsmessungen zu 67,6 mit dem Temperaturkoeffizienten 0,0214.

Zum analytischen Nachweis des Rubidiums dient die spektrale Zerlegung der Färbung, die es nichtleuchtenden Flammen erteilt. Rubidiumion wird bei genügender Konzentration durch diejenigen Anionen ausgefällt, die auch mit K schwer lösliche Salze bilden, also durch Chloroplatinat, Perchlorat, Wismutthiosulfat, Silicofluorid; auch das Hydrotartrat ist in Wasser schwer löslich, wenn auch in geringerem Grade als das Kaliumsalz. Für die quantitative Bestimmung kann das Rubidium nach denselben Methoden von den übrigen Alkalimetallen getrennt werden, die oben zur Gewinnung der Rubidiumverbindungen angegeben worden sind. Die zweckmäßigste Wägungsform ist das Rubidiumchlorid oder -sulfat.

Rubidiumsalze sind zum Teil giftig.

Rubidiumverbindungen.

Rubidiumhydrid, RbH, bildet sich nach Moissan[21]) beim Behandeln des Metalls mit Wasserstoff in der beim Natriumhydrid (S. 219) beschriebenen Versuchsanordnung. Das spezifische Gewicht wird zu etwa 2 angegeben. Die Verbindung ist außerordentlich reaktionsfähig. Mit den Halogenen reagiert sie schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd entsteht Formiat, mit Schwefeldioxyd unter vermindertem Druck hydroschwefligsaures Salz $Rb_2S_2O_4$. Im Vakuum spaltet RbH bei etwa 300° Wasserstoff ab und hinterläßt metallisches Rubidium.

Rubidiumfluorid, RbF, wird nach Eggeling und Meyer[22]) durch Neutralisieren des Carbonats mit Flußsäure und Eindampfen der Lösung in leicht löslichen anhydrischen Kristallen erhalten. Der Schmelzpunkt wurde von Carnelley[23]) zu 753° ∓ 9° bestimmt. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und darin nach Gefrierpunktsmessungen sehr weitgehend dissoziiert.

Auf Zusatz der äquivalenten Menge Flußsäure zu dem neutralen Salze bildet sich das saure Salz $RbHF_2$. Aus Beobachtungen der Gefrierpunktsdepressionen verdünnter Lösungen schlossen Eggeling und Meyer, daß auch dieses Salz nur in zwei Ionen zerfällt ($Rb^{\cdot}$ und HF_2') (vgl. S. 343). Außer diesem Salz existieren die noch saureren Fluoride H_2RbF_3 und H_3RbF_4.

Rubidiumchlorid, RbCl, wird durch Neutralisation des Carbonats mit Salzsäure, ferner beim Glühen des Platinchloriddoppelsalzes neben metalli-

schem Platin gewonnen. Es kristallisiert in glänzenden Würfeln. Hydrate sind nicht bekannt.

Das spezifische Gewicht des Salzes beträgt nach Clarke[24]) 2,209, nach Buchanan[25]) bei 22,9° 2,706. Der Schmelzpunkt wurde von Carnelley[23]) zu 710°, von Hüttner und Tammann[23a]) zu 712—713° gefunden. Für die spezifische Wärme des Rubidiumchlorids gibt Kopp[26]) zwischen 16 und 45° 0,112 an. Die Lösungswärme wurde von de Forcrand[27]) bei 15° zu —4,46 Cal bestimmt. Die Bildungswärme aus den Elementen berechnet sich zu +105,94 Cal für den gelösten Zustand. Den Brechungsexponenten der Kristalle hat Craw[28]) zu 1,4928 (D-Linie) gemessen.

Rubidiumchlorid ist in Wasser leicht löslich. Entsprechend dem negativen Vorzeichen der Lösungswärme muß die Löslichkeit des Salzes mit der Temperatur ansteigen. Dies geht auch aus der folgenden Tabelle hervor, deren Zahlen auf Grund der Löslichkeitsbestimmungen Berkeleys[29]) von Meyerhoffer[30]) interpoliert worden sind:

Temp.:	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
Löslichk.:	77,0	84,4	91,1	97,6	103,5	109,3	115,5 g
Temp.:	70°	80°	90°	100°	112,9° (Sdp. bei 756,6 mm)		
Löslichk.:	121,4	127,2	133,1	138,9	146,6 g in 100 g Wasser.		

Die Zahlen stimmen mit den von Bunsen und Kirchhoff[1]) angegebenen Werten gut überein.

Die Dampfspannungserniedrigung von Wasser bei 100° auf Zusatz von Rubidiumchlorid hat Tammann[31]) gemessen:

g/100 g H_2O:	13,86	19,79	28,35	39,00	41,65	50,80	52,05	121,50
mm:	29,1	40,8	59,2	82,5	89,0	106,7	108,4	248,9.

Auch für eine Reihe anderer Temperaturen liegen Messungen von Tammann vor.

Die Dichte der Lösungen wird von Le Blanc[28]) bei einem Prozentgehalt von 6,64 und 10,59 Proz. zu 1,0502 und 1,0815 bei Zimmertemperatur angegeben. Für verdünntere Lösungen sind Untersuchungen von Fouqué[32]) ausgeführt worden.

Die Gefrierpunktserniedrigung von geschmolzenem $HgCl_2$ durch darin gelöstes RbCl entspricht einfacher Molekulargröße (Beckmann[32a])).

Für die Gefrierpunktserniedrigungen t wäßriger RbCl-Lösungen fand Biltz[33]):

Mol/1000 g H_2O	Dichte	t	ber. mol. Erniedr.
0,1095	1,010	0,379°	3,46
0,2404	1,022	0,812°	3,38
0,4061	1,038	1,347°	3,32
0,5866	1,044	1,927°	3,28
0,7608	1,071	2,483°	3,26.

Ein Vergleich der hieraus berechneten Dissoziationsgrade mit denen der übrigen Alkalichloride ergibt, daß die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz (Ostwalds Verdünnungsgesetz) bei RbCl kleiner sind als bei den anderen Salzen.

Für die Siedepunktserhöhungen t ergab sich (C = Mol/1000 g H_2O):

C:	0,0409	0,0945	0,2070	0,3458	0,5283	0,6928	0,9419
t:	0,039°	0,089°	0,190°	0,313°	0,478°	0,628°	0,860°
ber. mol. Erh.:	0,95°	0,94°	0,92°	0,905°	0,905°	0,907°	0,913°.

Auch hier steigen, wie bei den übrigen Alkalichloriden, mit zunehmender Konzentration die molaren Siedepunktserhöhungen nach Durchgang durch ein Minimum etwas an. Jedoch ist der Anstieg bereits geringer als im Falle des Kalium-, Natrium- und Lithiumchlorids.

Das Äquivalentleitvermögen von RbCl-Lösungen bei 18° hat Kohlrausch[34]) bei den folgenden Normalitäten n untersucht:

n:	0,0001	0,001	0,01	0,1	1
Λ:	132,3	130,3	125,3	113,9	101,9.

Bredig[19]) und Boltwood[18]) fanden bei 25° die Werte:

v:	32	64	128	256	512	1024
Λ:	138,0	141,8	145,5	148,1	149,4	151,0 (Br.)
	138,7	143,4	146,5	148,3	149,8	152,0 (Bo.).

Déguisne[35]) bestimmte den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit für die $^1/_{100}$-normale Lösung durch Messungen bei 2 und 34°. Dabei ergaben sich in der Formel $\varkappa_t = \varkappa_{18}[1 + c\,(t-18) + c'(t-18)^2]$ die Konstanten c und c' zu 210,7 und + 58,5.

Die Überführungszahl des Anions beobachtete Bein[36]) für die $^5/_{100}$-normale Lösung bei 22° zu 0,515.

Die spezifische Zähigkeit der normalen RbCl-Lösung fand Wagner[37]) bei 25° zu 0,9846.

Das Rubidiumchlorid neigt in hohem Maße zur Addition von Halogenen unter Bildung von Polyhaloiden. So vermögen z. B. nach Wells und Wheeler[38]) die folgenden Verbindungen in fester Phase zu bestehen: RbCl · ClJ, RbCl · BrJ, RbCl · ClBr, $RbCl \cdot Br_2$ sowie $RbCl \cdot ClJ_3$.

Rubidiumbromid, RbBr, bildet sich nach analogen Reaktionen wie das Chlorid. Es kristallisiert in farblosen, glänzenden Würfeln, deren spezifisches Gewicht nach Clarke[24]) 2,780, nach Buchanan[25]) 3,210 bei 23,0° beträgt. Für den Schmelzpunkt gibt Carnelley[23]) den Wert 683° an. Den Brechungsexponenten fand Craw[28]) für die D-Linie zu 1,5533.

Die Löslichkeit der Verbindung bestimmte Reißig[39]) bei 5° zu 98 g, bei 16° zu 105 g in 100 g Wasser. Das Rubidiumbromid ist demnach ebenfalls erheblich löslicher als die entsprechende Kaliumverbindung.

Die Dichte der 6,60 prozentigen Lösung wurde von Le Blanc[28]) bei Zimmertemperatur zu 1,0525, für einen Gehalt von 14,36 Proz. zu 1,1225 bestimmt.

Von Polyhaloiden, die sich von RbBr ableiten und aus diesem durch Addition entstehen, beschreiben Wells und Wheeler[38]) das Tribromid, $RbBr \cdot Br_2$ und das Dibrom-monojodid, RbBr · BrJ.

Rubidiumjodid, RbJ, entsteht bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Rubidiumcarbonat in farblosen Würfeln, deren spezifisches Gewicht von Clarke[24]) zu 3,023, von Erdmann[40]) zu 3,447, von Buchanan[25]) bei 24,3° zu 3,428 angegeben wird, während Baxter und Brink[40a]) d_4^{25} zu 3,438 bestimmten. Für den Schmelzpunkt fand Carnelley[23]) 642°. In guter Übereinstimmung hiermit beobachteten V. Meyer, Riddle und Lamb[41]) 641,5°. Der Brechungsexponent beträgt nach Le Blanc[42]) für die Natriumlinie 1,6262.

Als Löslichkeit fand Reißig[39]) bei 6,9° 138, bei 17,4° 152 g in 100 g Wasser, also absolut genommen etwas höhere Werte als bei KJ.

Wie beim Kaliumjodid untersuchte Walden[43]) auch die Leitfähigkeit der Lösungen von RbJ in Wasser und in flüssigem Schwefeldioxyd bei 0° (S. 359). Für die wäßrige Lösung ergaben sich die Zahlen:

v:	16	32	64	128	256	512	1024
Λ:	70,9	74,6	76,5	78,4	80,2	80,6	82,3.

Das Äquivalentleitvermögen in SO_2 zeigte folgende Werte:

v:	25,1	50,7	94,8	132	173
Λ:	43,5	50,4	58,2	63,8	68,3.

Von Polyjodiden des Rubidiums haben Wells und Wheeler[38]) das Trijodid RbJ_3 in rhombischen Kristallen dargestellt, während Abegg und Hamburger[44]) aus ihren Untersuchungen über den Joddissoziationsdruck der Polyjodide folgern konnten, daß in fester Phase noch das Hepta- und Enneajodid RbJ_7 und RbJ_9 bei 25° existenzfähig sind (näheres über Polyjodide siehe unter „CsJ" sowie im Kapitel „Jod").

Rubidiumhydroxyd, RbOH, ist eine noch stärkere Base als das Kaliumhydroxyd entsprechend der größeren Ionisierungstendenz des Rubidiums. Die Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von metallischem Rubidium auf Wasser oder aus dem Sulfat mittels Bariumhydroxyds.

Durch Eindampfen der Lösungen in Silbergefäßen und Glühen wird Rubidiumhydroxyd als spröde Masse erhalten, die sich in der Flamme leicht verflüchtigt und an der Luft zu einer sirupdicken Ätzlauge zerfließt.

Die Wärmetönung der Reaktion $Rb + H_2O = RbOH + H$ bestimmte Beketoff[45]) zu 48,2 Cal, Rengade[49a]) zu 47,25 Cal. Für die Lösungswärme der anhydrischen Verbindung fand de Forcrand[46]) bei 15° +14,264 Cal, für die eines Monohydrats + 3,702 Cal.

Die Äquivalentleitfähigkeit wäßriger RbOH-Lösungen bei 25° sei nach Messungen von Calvert[47]) mit denen der Hydroxyde von Natrium, Kalium und Cäsium vergleichsweise zusammengestellt:

v:	4	8	16	32
NaOH:	207,3	217,8	222,4	227,7
KOH:	228,9	237,2	243,9	246,3
RbOH:	240,0	242,3	249,1	250,9
CsOH:	241,9	245,6	251,4	255,7.

Rubidiumoxyde. Nach früheren unvollkommenen Versuchen von Beketoff[45]) und Erdmann und Köthner[8]) sind die Oxyde des Rubidiums von Rengade[48]) dargestellt und eingehend beschrieben worden. Rubidiummonoxyd, Rb_2O, wird durch unvollständige Oxydation von Rubidium in verdünntem Sauerstoff und Abdestillieren des überschüssigen Metalls gewonnen. Es bildet durchsichtige, blaßgelbe, bei 250° goldgelbe Kristalle vom spezifischen Gewicht 3,72. Mit Wasser reagiert es heftig unter Entwicklung von 80,0 Cal. Die Bildungswärme von Rb_2O berechnet sich daraus zu 83,5 Cal.[49]). Bei 400° zersetzt es sich; mit Wasserstoff reagiert es gegen 250° unter Bildung von Hydroxyd und Hydrid.

Beim Erhitzen von Rubidium mit größeren Mengen Sauerstoff entstehen höhere Oxyde. Das Rubidiumdioxyd, Rb_2O_2, bildet hellgelbe Kristalle von der Dichte 3,65. Das Rubidiumtrioxyd, Rb_2O_3, konnte nur schwer in reinem Zustande gefaßt werden, doch ist seine Existenz durch die intensiv

schwarze Farbe, die es von den anderen Oxyden unterscheidet, sichergestellt. Mit Wasser reagiert es lebhaft unter Bildung von Hydroperoxyd und Entwicklung von Sauerstoff. Seine Dichte ist 3,53, der Schmelzpunkt etwa 470°. Das Rubidiumtetroxyd, Rb_2O_4, wird durch andauerndes Erhitzen von Rb in Sauerstoff von Atmosphärendruck als gelbbraune kristallinische Masse erhalten, die in Sauerstoff zwischen 600° und 650° schmilzt, im Vakuum sich dagegen schon vorher zersetzt, da der Sauerstoffdissoziationsdruck bereits gegen 600° etwa 3 cm erreicht. Es hinterläßt dabei Rb_2O_3. Die Verbindungen Rb_2O_2 und Rb_2O_4 erhielt Rengade auch durch Einwirkung von Sauerstoff auf die Lösung von Rubidium in flüssigem Ammoniak bei —50°.

Die **Sulfide** des Rubidiums sind von Biltz und Wilke-Dörfurt[50]) dargestellt und studiert worden. Durch Einwirkung des Hydroxyds auf die äquivalente Menge Hydrosulfid, das sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in RbOH-Lösung bildet, entsteht Monosulfid, das durch Behandeln der wäßrigen Lösung mit Alkohol und Äther als festes Tetrahydrat $Rb_2S \cdot 4H_2O$ in farblosen Kristallen erhalten wurde. Die anhydrische Verbindung scheint rot gefärbt zu sein. Beim Schütteln mit Schwefel in einer Wasserstoffatmosphäre geht das Monosulfid in Pentasulfid über, eine sehr zerfließliche dunkelrote Masse, die aus 70 prozentigem Alkohol leicht umkristallisiert werden kann. Die Kristalle schmelzen bei 223—224° und besitzen bei 15° ein spezifisches Gewicht von 2,618.

Beim Erhitzen des Pentasulfids im Stickstoffstrom entsteht das Trisulfid, im Wasserstoffstrom das Disulfid. Beide Verbindungen sind nicht direkt aus Monosulfid und Schwefel erhältlich. Das Trisulfid bildet rotgelbe bis bräunlichgelbe, stark hygroskopische Kristalle, die bei 213° erstarren und im N-Strom zwischen 900 und 1000° etwas flüchtig sind. Die Verbindung bildet ein in gelben Blättchen kristallisierendes Monohydrat. Das Disulfid schmilzt bei etwa 420° und beginnt sich oberhalb 950° zu verflüchtigen. Es ist ebenfalls sehr stark hygroskopisch und bildet ein Monohydrat. Einige Male sind auch noch höhere Hydrate beobachtet worden.

Im Gegensatz zu dem Di- und Trisulfid kann durch direkte Behandlung des Monosulfids mit der berechneten Menge Schwefel das Tetrasulfid $Rb_2S_4 \cdot 2H_2O$ in gelblichen Kristallen gewonnen werden. Auf Grund des Schmelzpunktsdiagramms kann ferner in dem System Pentasulfid-Schwefel auf Existenz eines Hexasulfids geschlossen werden. Der Erstarrungspunkt liegt für das mit Schwefel gesättigte Hexasulfid bei 185°.

Rubidiumamid, $RbNH_2$, entsteht neben dem **Nitrid,** Rb_3N, beim Erwärmen des Hydrids im Stickstoffstrom (Moissan[21])). Nach Titherley[51]) bildet es sich auch beim Erwärmen des Metalls im Ammoniakstrom zwischen 200 und 300°. Wie ferner Ruff und Geisel[52]) zeigten, tritt diese Reaktion schon bei niedrigerer Temperatur ein, indem die früher als „Rubidium-Ammonium" ($RbNH_3$) angesprochene Lösung des Metalls in flüssigem Ammoniak sich bereits nach etwa 6—10 Stunden unter Bildung von $RbNH_2$ und Wasserstoffentwicklung zersetzt. Das Amid bildet zerfließliche weiße Kristalle, die nach Titherley[51]) bei 285—287° schmelzen und bei etwa 400° destillieren.

Das **Rubidiumazid,** RbN_3, wurde von Curtius und Rissom[53]) durch Umsetzung von Stickstoffbarium mit Rubidiumsulfat dargestellt. Es ist durch besondere Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet und bildet stark doppelbrechende quadratische Tafeln, die bei 280° zusammensintern und bei 330—340° schmelzen. In Wasser löst es sich unter Wärmeabsorption zu einer schwach

alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 16° 107,1, in absolutem Alkohol 0,182 g in 100 g des Lösungsmittels.

Stickstoffrubidium ist nicht explosiv. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter starker Gasentwicklung.

Auch ein **Phosphid** des Rubidiums hat Moissan[21]) durch Einwirkung von Phosphor auf das Hydrid erhalten können.

Durch Einleiten von Acetylen in die Lösung des Rubidiums in flüssigem Ammoniak entsteht das **Acetylid,** $Rb_2C_2 \cdot C_2H_2$, das der analogen Kaliumverbindung entspricht. Die zerfließlichen Kristalle schmelzen bereits unterhalb 300°; bei dem Erhitzen im Vakuum auf 300° spaltet es Acetylen ab und geht in **Rubidiumcarbid,** Rb_2C_2, über (Moissan[54])).

Rubidiumchlorat, $RbClO_3$, wurde durch Umsetzung von Rb_2SO_4-Lösung mit $Ba(ClO_3)_2$ dargestellt. Für die Löslichkeit fand Reißig[39]) die folgenden, hinter der Löslichkeit von $KClO_3$ zurückbleibenden Werte:

Temperatur:	4,7°	13°	18,2°	19°
Löslichkeit:	2,8	3,9	4,9	5,1 g in 100 g H_2O.

Beim vorsichtigen Erwärmen geht Rubidiumchlorat in analoger Weise wie die Kaliumverbindung in ein Gemisch von Perchlorat und Chlorid über. Das **Perchlorat** bildet mit dem entsprechenden Kaliumsalz isomorphe Kristalle. Die Löslichkeit ermittelte Louguinine[55]) bei 21,3° zu 1,09 g in 100 g Wasser, das Salz ist mithin schwerer löslich als Kaliumperchlorat. Die Äquivalentleitfähigkeit in wäßriger Lösung bei 25° bestimmte Baur[20]) für die Verdünnung 1024 lit/Mol zu 144,2.

Rubidiumjodat, $RbJO_3$, entsteht bei der Behandlung des Carbonats mit der berechneten Menge von Jodsäureanhydrid. Es bildet nach Barker[57]) Kristalle von der Dichte $d_4^{14} = 4,559$, die mit KJO_3 isomorph sind, scheinbare Würfel, die aber aus 4 monoklinen Teilen zusammengesetzt sind. Die Löslichkeit bestimmte Wheeler[56]) bei 23° zu 2,1 g in 100 g Wasser. Es existieren ferner saure Jodate mit 1 und 2 Molekeln Jodsäure (Wheeler), sowie komplexe Verbindungen, die durch Addition von 2 Atomen Fluor an das neutrale und von HF an das saure Jodat entstehen und den Formeln $RbJO_3 \cdot F_2$ (Weinland und Lauenstein[58])) sowie $RbJO_3 \cdot HJO_3 \cdot 4HF$ (Weinland und Köppen[59])) entsprechen.

Rubidiumperjodat, $RbJO_4$, wird nach Barker[57]) durch Einleiten von Chlor in eine heiße, konzentrierte Lösung von $RbJO_3 + RbOH$ dargestellt. Es bildet schöne, farblose, tetragonale, mit Kaliumperjodat isomorphe Kristalle von der Dichte $d_4^{16} = 3,918$. Ihre Löslichkeit beträgt bei 13° 0,65 g in 100 g Wasser.

Rubidiumsulfat, Rb_2SO_4, bildet rhombische, mit K_2SO_4 isomorphe Kristalle[1]), deren spezifisches Gewicht bei 20° von Tutton[60]) zu 3,6113, bei 60° zu 3,5943, bezogen auf Wasser von 4°, ermittelt wurde. Der Schmelzpunkt ist nach Hüttner und Tammann[23a]) 1074°, bei 657° wandelt es sich in eine andere Modifikation um. Die Umwandlungswärme ist etwa $^1/_{22}$ der Schmelzwärme. Die drei Hauptbrechungsexponenten bestimmte Tutton für die D-Linie zu 1,5131, 1,5133 und 1,5144. Für die Lösungswärme fand de Forcrand[27]) bei 15° —6,66 Cal, für die Bildungswärme aus den Elementen 344,68 Cal.

Für die Löslichkeit seien die von Meyerhoffer[61]) auf Grund der Bestimmungen von Berkeley[29]) interpolierten Zahlen wiedergegeben:

Temp.:	0	10	20	30	40	50°
Lösl.:	36,4	42,6	48,2	53,5	58,5	63,1 g/100 g H_2O
Temp.:	60	70	80	90	100	102,4
Lösl.:	67,4	71,4	75,0	78,7	81,8	82,6 g/100 g H_2O.

Die letzte Zahl bezieht sich auf den Siedepunkt der gesättigten Lösung bei 742,4 mm Hg.

Die Dichte der 6,14 prozentigen Lösung wurde von Kanonnikoff[62]) bei 21,4°, bezogen auf Wasser von 4°, zu 1,0485 ermittelt. Der Brechungsexponent dieser Lösung für die D-Linie ergab sich zu 1,338468.

Die Erniedrigung der Dampfspannung des Wassers von 100° auf Zusatz von Rubidiumsulfat ergab sich aus Messungen von Tammann[31]):

g in 100 g H_2O:	11,58	19,04	31,45	41,88	64,95
Tensionsverminder.:	12,7	20,6	33,1	44,1	70,5 mm.

Die Doppelsalze von Rb_2SO_4 mit $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ und den Sulfaten der zweiwertigen Metalle sind hervorragend kristallisationsfähig.

Das **Hydrosulfat,** $RbHSO_4$, hat nach Spring[63]) bei 16° die Dichte 2,892. Die Lösungswärme beträgt nach de Forcrand[27]) —3,73 Cal, die Bildungswärme aus den Elementen 277,37 Cal. Für die Tensionsverminderungen des Wassers bei 100° durch $RbHSO_4$ fand Tammann[31]):

g in 100 g H_2O:	9,13	19,87	30,10	42,98	95,38
Tensionsverminder.:	10,9	23,9	36,1	51,0	108,5 mm.

Beim Glühen geht das Hydrosulfat in **Pyrosulfat,** $Rb_2S_2O_7$, über. Zur Gewinnung von neutralem Sulfat (z. B. für analytische Zwecke) empfiehlt es sich, wie beim Cäsium, das Hydrosulfat im Ammoniakstrom zu glühen (Hinrichsen und Sachsel[64])).

Durch elektrolytische Oxydation ließ sich aus der gesättigten Lösung des Sulfats in Gegenwart von Schwefelsäure bei niedriger Temperatur **Rubidiumpersulfat** gewinnen (Foster und Smith[65])). Die Löslichkeit des Salzes beträgt bei 22,5° 3,4 g in 100 g Wasser.

Rubidiumthiosulfat, $Rb_2S_2O_3$, wurde von J. Meyer und Eggeling[65a]) durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Rubidiumcarbonat als Dihydrat erhalten. Mit Jod setzt es sich gleich den übrigen Alkalithiosulfaten zu **Tetrathionat** um.

Rubidiumdithionat läßt sich z. B. durch Umsetzung des Sulfats mit Bariumdithionat darstellen (Weinland und Alfa[58])). Die Brechungsexponenten der hexagonalen Kristalle werden von Topsoe und Christiansen[66]) für die D-Linie für den ordentlichen Strahl zu 1,4574, für den außerordentlichen Strahl zu 1,5078 angegeben.

Rubidiumselenat, Rb_2SeO_4, entsteht aus Rubidiumcarbonat und Selensäure. Es bildet farblose Kristalle vom spezifischen Gewicht 3,8995 bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°. Die drei Hauptbrechungsexponenten bestimmte Tutton[13]) für die D-Linie zu 1,5515, 1,5537 und 1,5582. Für die Löslichkeit ergab sich bei 12° der Wert 158,9 g in 100 g Wasser.

Durch Hinzufügen der äquivalenten Menge Selensäure zu der Lösung des neutralen Salzes wird das **Hydroselenat** gewonnen, dessen Löslichkeit bei 17,5° nach Pellini[67]) 140 g in 100 g Wasser beträgt.

In analoger Weise wurden das **Tellurat,** $Rb_2TeO_4 \cdot 3H_2O$ und **Hydrotellurat,** $RbHTeO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ erhalten. Die Löslichkeit des neutralen Salzes

wird von Norris und Kingman[68]) zu etwa 10 g, die des sauren Salzes zu etwa 4—5 g in 100 g Wasser angegeben.

Norris und Kingman[68]) konnten keine Mischkristalle der beiden sauren Salze $RbHSeO_4$ und $RbHTeO_4$ darstellen und schlossen daraus, daß Selen und Tellur nicht isomorphe Derivate liefern. Pellini[67]) erhielt zwar aus Lösungen, die einen Überschuß von Selenat enthielten, Mischkristalle vom Typus des Selenats mit einem Gehalt von 42—53 Proz. Selenat. Da jedoch das Mischungsintervall nur sehr beschränkt ist und vom Typus des Tellurats überhaupt noch keine Mischkristalle zu erzielen waren, sieht auch er den Isomorphismus zwischen Verbindungen des Selens und Tellurs noch nicht als feststehend an.

Rubidiumnitrat, $RbNO_3$, entspricht in seinem chemischen Verhalten durchaus dem Kaliumnitrat. Es kristallisiert nach Schwarz[69]) trimorph: hexagonal, regulär und in einer doppelbrechenden Form. Der Umwandlungspunkt der hexagonalen in die reguläre Modifikation liegt bei 161,4°, der der regulären in die doppelbrechende zwischen 218,9 und 219,3°. Entsprechend diesen drei Formen gibt es mit Ammoniumnitrat, mit dem es in allen Verhältnissen mischbar ist, drei Arten von Mischkristallen (Wallerant[70])). Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form ist jedoch nach Jaeger[70a]) nur pseudohexagonal, in Wahrheit rhombisch bipyramidal. Das spezifische Gewicht der sehr harten Kristalle fand Retgers[71]) bei 15° zu 3,131.

Für die Löslichkeit des Salzes seien die von Meyerhoffer[61]) nach Messungen von Berkeley[29]) interpolierten Zahlen angeführt:

Temp.:	0	10	20	30	40	50°
Lösl.:	19,5	33,0	53,3	81,3	116,7	155,6 g/100 g H_2O
Temp.:	60	70	80	90	100	118,3°
Lösl.:	200	251	309	375	452	617 g/100 g H_2O.

Die letzte Zahl gilt für den Siedepunkt der gesättigten Lösung bei 734 mm Druck.

Bemerkenswert ist, daß die Löslichkeit des Nitrats (in Molen ausgedrückt) für das Rubidium kleiner ist als für Kalium, noch kleiner für das Cäsium. Solche „inversen Löslichkeitsreihen" finden sich nach Abegg und Bodländer[72]) häufig bei Verbindungen mit starken Anionen (vgl. Gruppenübersicht S. 3).

Für die Tensionsverminderung des Wassers bei 100° auf Zusatz von Rubidiumnitrat beobachtete Tammann[31]) die Werte:

g in 100 g H_2O:	10,84	20,33	32,31	46,68	85,33
Tensionsvermind.:	16,0	29,8	45,8	60,2	101,1 mm Hg.

Biltz[33]) studierte die Gefrierpunktserniedrigungen von $RbNO_3$-Lösungen:

g/100 g H_2O:	0,5790	1,712	5,720	12,226
Dichte:	1,004	1,012	1,037	1,079
Gefrierp.:	—0,141	—0,385	—1,162	—2,192°
Mol/1000 g H_2O:	0,0393	0,1161	0,3880	0,8293
ber. mol. Depr.:	3,6	3,32	3,00	2,64°
α:	0,941	0,792	0,619	0,429
$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$:	0,47	0,35	0,39	0,27.

α bedeutet den Dissoziationsgrad. Die Werte für die Konstante K des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes zeigen noch einen Gang, aber nicht so regelmäßig wie bei anderen „starken Elektrolyten" (s. S. 215). Nach Biltz steht dies im Zusammenhang mit der großen Elektroaffinität der beiden Ionen $Rb^{\cdot}$ und NO_3' (vgl. $CsNO_3$). Dagegen ergaben die aus Leitfähigkeiten ermittelten Werte der „Konstanten" starke Abweichungen, so daß die Werte des Leitvermögens kein zuverlässiges Maß für die Berechnung des Dissoziationsgrades abgeben. Bei 25⁰ ergaben sich für das molekulare Leitvermögen die Zahlen:

v:	2	4	8	16	32	64	128
Λ:	100,9	110,8	118,1	126,9	131,6	134,4	137,25
$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$:	0,80	0,62	0,44	0,38	0,28	—	—

v:	256	512	1024
Λ:	141,1	142,3	143,5.

Für die Berechnung der α-Werte ist $\Lambda_\infty = 145$ angenommen.

Beim Behandeln des neutralen Nitrats mit Salpetersäure erhielten Wells und Metzger[73]) die sauren Nitrate $RbH(NO_3)_2$ vom Schmelzpunkt 62⁰ und $RbH_2(NO_3)_3$ vom Schmelzpunkt 39—46⁰.

Die **Phosphate** des Rubidiums hat von Berg[74]) untersucht. Durch Zusammenbringen der berechneten Mengen Phosphorsäure und Rubidiumhydroxyd oder -carbonat konnten das primäre, sekundäre und tertiäre Salz dargestellt werden. Entsprechend den Kaliumsalzen reagiert das Rubidiumdihydrophosphat RbH_2PO_4 in wäßriger Lösung sauer. Das Dirubidiummonohydrophosphat bildet ein Monohydrat, das Trirubidiumsalz ein Tetrahydrat $Rb_3PO_4 \cdot 4H_2O$. Die Lösungen der beiden letztgenannten Verbindungen weisen alkalische Reaktion infolge hydrolytischer Spaltung auf. Durch Erhitzen des Monorubidiumsalzes entsteht neutral reagierendes Metaphosphat, das in Wasser löslich ist. Aus dem Dirubidiumsalz kann durch schwaches Glühen Pyrophosphat erhalten werden, dessen wäßrige Lösung gegen Lackmus ebenfalls neutral reagiert.

Die Rubidiumsalze der arsenigen und Arsensäure sind von Bouchonnet[74a]) dargestellt worden; sie entsprechen in ihren Eigenschaften den Kaliumverbindungen.

Rubidiumcarbonat, Rb_2CO_3, wurde von Bunsen[1]) durch Umsetzung von Rubidiumsulfat mit Bariumhydroxyd, Abdampfen mit Ammoniumcarbonat und Glühen der zuerst wasserhaltigen Kristalle erhalten. Der Schmelzpunkt des Salzes wird von Carnelley und Carleton-Williams[75]) zu 837 ∓ 5^0 angegeben. Für die spezifische Wärme fand Kopp[26]) zwischen 18 und 47⁰ den Wert 0,123. Beim Erhitzen im Vakuum dissoziiert die Verbindung ähnlich wie die übrigen Alkalicarbonate unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Lebeau[76]) hat den Dissoziationsdruck bei den folgenden Temperaturen gemessen:

Temp.:	740	830	870	900	990	1020	1080⁰
Druck:	2	6	8	10	18	20	33 mm.

Das wasserfreie Salz ist in hohem Grade zerfließlich und löst sich in Wasser leicht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Die Lösungswärme fand de Forcrand[75a]) zu 8,75 Cal, die Bildungswärme in wäßriger Lösung aus 2RbOH und gelöstem CO_2 zu 20,57 Cal, die Bildungswärme von festem Rb_2CO_3 aus Rb_2O und gasförmigem CO_2 zu 97,42 Cal. Die wäßrige Lösung

reagiert alkalisch. Die Löslichkeit in Alkohol ist nur gering, sie beträgt 0,74 g in 100 g Alkohol.

Aus der mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung kristallisiert das **Hydrocarbonat,** $RbHCO_3$, das ebenfalls in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung reagiert gleich denen der übrigen Alkalihydrocarbonate nur sehr schwach alkalisch. Beim Erhitzen der Lösung wird Kohlensäure abgegeben. Es bestehen hier entsprechende Gleichgewichte wie im Falle des Natriumhydrocarbonats (s. S. 304).

Durch elektrolytische Oxydation der konzentrierten Rb_2CO_3-Lösung erhielten Constam und Hansen[77]) ein **Rubidiumpercarbonat,** das dem Kaliumsalze analog zusammengesetzt ist und entsprechende Eigenschaften aufweist (s. S. 398).

Kahlenberg und Lincoln[87]) untersuchten die Gefrierpunktserniedrigungen der wäßrigen Lösungen des **Silicats**, Rb_2SiO_3, und fanden ebenso wie bei den übrigen Alkalisilicaten schon für mäßige Verdünnungen sehr weitgehende Hydrolyse in RbOH und kolloid gelöste Kieselsäure.

Die Dichte einer 7,60prozentigen Lösung des **Rubidiumformiats** hat Kanonnikoff[62]) bei $20{,}0^0/4^0$ zu 1,0494 bestimmt, der Brechungsexponent ergab sich für die D-Linie zu 1,339125.

Das **Acetat** und die **Oxalate** des Rubidiums sind von Grandeau[78]) dargestellt worden. Das neutrale Oxalat, $Rb_2C_2O_4$, kristallisiert als Monohydrat, das Tetroxalat, $RbH_3(C_2O_4)_2$, als Dihydrat. Die Dichte des letzteren bestimmte Stolba[79]) bei 18^0 zu 2,125. Seine Löslichkeit beträgt bei 21^0 2,1 g in 100 g Wasser, die Dichte der gesättigten Lösung bei 21^0: 1,0111.

Von **Rubidiumtartraten** beschrieb Wyrouboff[80]) ein anhydrisches Racemat, jedoch wies Traube[81]) nach, daß in den untersuchten Kristallen nur Zwillingsbildungen der beiden Tartrate vorlagen, während das wirkliche Racemat sich bei niedrigerer Temperatur kristallwasserhaltig abscheide. Diese Beobachtung wurde von van't Hoff und Müller[82]) bestätigt, die den Umwandlungspunkt des Racemats in die beiden Tartrate thermometrisch zu $40{,}41^0$ festlegten:

$$(Rb_2C_4H_4O_6)_2 \cdot 4H_2O \rightleftarrows d\text{-}Rb_2C_4H_4O_6 + l\text{-}Rb_2C_4H_4O_6 + 4H_2O\,.$$

Durch Gegenwart fremder Stoffe (z. B. Rb_2CO_3) wird der Umwandlungspunkt erniedrigt, und zwar für 1 Mol in 1000 g der mit den Kristallen in Berührung stehenden Lösung um $3{,}7^0$.[82, 82a])

Für die Löslichkeit des Racemats ergaben sich die Werte:

Temp.:	25	35	40,4 ⁰
Lösl.:	10,91	12,63	13,48 Mol (Rb_2)/100 Mol Wasser.

Das spezifische Gewicht des Tartrats bestimmte Wyrouboff[83]) zu 2,6. Derselbe Forscher gibt für die Drehung der Polarisationsebene des Lichts in Kristallen von 1 mm Dicke für das rechtsdrehende Salz 10,7, für das linksdrehende $10{,}5^0$ an, während Traube[81]) für die gleichen Verbindungen die Werte $10{,}24$ und $10{,}12^0$ erhielt.

Die Löslichkeit des d-Tartrats (= der von l-Tartrat) bestimmten van't Hoff und Müller[82]) bei 25^0 zu 10,9, bei $52{,}5^0$ zu 11,79 Mole in 100 Molen Wasser. Durch die gleichzeitige Gegenwart der optischen Antipoden wird sie so weit zurückgedrängt, daß sie bei $40{,}4^0$ nur je 6,74 Mole beträgt, also die Lösung des Tartratgemisches mit der des Racemats identisch wird.

Die spezifische Drehung der Lösungen von Rubidiumtartrat ergab sich aus den Versuchen von Rimbach[84]) für die Konzentrationen $p = 1$ bis 65 g des Salzes in 100 g der Lösung zu $(\alpha)_{20}^{D} = 25,63 - 0,06123\ (100 - p)$. Pribram und Glücksmann[85]) fanden für $p = 0,5$ bis 6 Proz. die Formel: $(\alpha)_{20}^{D} = 39,75 - 0,2106\ (100 - p)$.

Für die Dichte der Lösungen bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°, erhielt Rimbach[84]) die Zahlen:

Proz.:	1,57	5,11	10,25	20,26	29,84
d_4^{20}:	1,0098	1,0363	1,0763	1,1635	1,2583
Proz.:	40,03	49,43	54,05	59,56	64,49
d_4^{20}:	1,3744	1,4990	1,5696	1,6552	1,7379.

Auch die Leitfähigkeiten von Rubidiumtartrat in wäßriger Lösung bei 20° hat Rimbach bei den folgenden Verdünnungen untersucht (ber. auf $^1/_2\ Rb_2C_4H_4O_6$):

v:	0,436	0,677	1,480	2,987	10	50	100	200	400
Λ:	48,0	57,2	68,3	76,1	88,8	104,2	108,1	120,6	122,0.

Das **Rubidiumhydrotartrat,** $RbHC_4H_4O_6$, hat Allen[86]) dargestellt. Die Löslichkeit des Salzes beträgt bei 25° 1,2, bei 100° 11,8 g in 100 g Wasser, ist also erheblich größer als die von Weinstein.

(Literatur s. S. 452.)

W. Hinrichsen.

Cäsium. Cs.

Atomgewicht des Cäsiums.

Moderner Wert: Cs = 132,823 (m) (O = 16, Ag = 107,883).
Antiker Wert: Cs = 132,880 (a) (Ag = 107,930).

a) Wahl des Atomgewichts.

Als Bunsen 1860 das Cäsium auf dem Wege der Spektralanalyse entdeckt hatte, sah er, daß die chemischen Reaktionen der Cäsiumverbindungen denen der Alkalien entsprechen. Die Harmonie seiner Spektrallinien zeigt fast unmittelbar, daß das Cäsium ein höheres Homologon des Kaliums und Rubidiums ist. Sein Atomgewicht, von der Größenordnung Cs = 133 ist in seinen gewöhnlichen, d. i. den reinen Valenzverbindungen von der Form RX mit seinem H-Äquivalent identisch.

1. Von seinen Beziehungen zum Gesetz von Avogadro, beziehungsweise der Ausdehnung desselben auf Lösungen von van't Hoff wissen wir, daß das Cäsium in den wäßrigen Lösungen seiner Salze als ein sehr starkes einwertiges Kation Cs enthalten ist. Die Gefrierpunktserniedrigungen von $BiCl_3$ und $HgCl_2$ durch CsCl entsprechen dem angenommenen Atomgewicht.

2. Die Bestimmung der spezifischen Wärme des metallischen Cäsiums hat die, dem Atomgewicht Cs = 132,8 entsprechende, normale Atomwärme a.c = 6,4 ergeben.

3. Die Regel vom Isomorphismus, beziehungsweise der typisch ausgesprochene Isomorphismus der Cäsiumverbindungen mit einer bedeutenden Reihe von Verbindungen des Kaliums und Rubidiums sowie auch des Ammoniums, beweist, mehr als bei vielen anderen Elementen, daß unser Atomgewicht des Cäsiums 133 und kein Multiplum dieser Zahl ist.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew stehen die Eigenschaften des Cäsiums und seiner Verbindungen im vollen Einklang, denn sie sind Funktionen des Atomgewichts 133 des in der I. Gruppe, 8. Reihe (I—8) stehenden, positivsten unter allen Elementen.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Bunsen[1]), 1860, bestimmte bei Gelegenheit der Entdeckung des Elementes mit Kirchhoff das Atomgewicht des Cäsiums, indem er in drei Versuchen das Verhältnis CsCl : AgCl ermittelte. Da die Präparate aber noch nicht rein waren, fand er **Cs = 123,4.**

2. Johnson und Allen[2]), 1863. Das Material wurde aus amerikanischem Lepidolith, der 3 Proz. Cs_2O enthält, dargestellt. Das Cs und Rb wurde in der Form von Chloroplatinaten gefällt und in die Hydrotartrate umgewandelt. Das Salz des Rubidiums ist achtmal leichter löslich als das des Cäsiums, und so konnte ihre Trennung durch fraktionierte Kristallisation ausgeführt werden. Endlich wurde das Chloroplatinat durch Wasserstoff zu Chlorid reduziert. Es wurde das Verhältnis CsCl : AgCl, wie gewöhnlich, bestimmt. In vier Versuchen wurde aus 1,56165—2,7018 g (Vakuumgewicht) CsCl 1,3302—2,9992 g AgCl erhalten. Das Verhältnis ist im Mittel CsCl : AgCl = 117,499 : 100 (Min. = 117,399; Max. = 117,580). Daraus folgt der auf Ag = 107,930 bezogene, antike Wert für das Atomgewicht **Cs = 132,96** (a).

3. Bunsen[3]), 1863. Das Material wurde durch fraktionierte Kristallisation der Chloroplatinate gereinigt, und es wurde auf gewichtsanalytischem Wege das Verhältnis CsCl : AgCl bestimmt. In drei Versuchen wurde aus 1,2478 bis 1,3835 g CsCl 1,0623—1,1781 g AgCl erhalten. Im Mittel ist das Verhältnis CsCl : AgCl = 117,467 : 100 (Min. = 117,435; Max. = 117,503). Daraus ergibt sich der auf Ag = 107,930 bezogene, antike Wert für das Atomgewicht **Cs = 132,91** (a).

4. Godeffroy[4]), 1876. Redtenbacher[5]) fand 1865, daß sich die Alaune des Rubidiums und Cäsiums durch ihre verschiedene Löslichkeit voneinander mehr unterscheiden, als die Chloroplatinate und so trennte Godeffroy die beiden Elemente durch fraktioniertes Umkristallisieren ihrer Alaune, die er dann in die Chloride überführte. Zur Bestimmung des Atomgewichts aus dem Verhältnis CsCl : AgCl wurden vier Versuche ausgeführt, bei denen aus 1,1880—1,5825 g CsCl 1,0141—1,351 g AgCl erhalten wurde. Im Mittel ist das Verhältnis CsCl : AgCl = 117,164 : 100 (Min. = 117,107; Max. = 117,265) und daraus ergibt sich der auf Ag = 107,930 bezogene, antike Wert für das Atomgewicht **Cs = 132,48** (a).

Nach Richards[6]) ist es wahrscheinlich, daß das reine Ausgangsmaterial von Godeffroy infolge der weiteren komplizierten Manipulationen durch Natriumsalze verunreinigt wurde.

5. Richards und Archibald[6]), 1903. Nur diese, in den meisten ihrer Teile mit moderner Genauigkeit ausgeführte Untersuchung ist für die endgültige Ableitung des Atomgewichts des Cäsiums entscheidend. Indem wir besonders die geistreich gewählten chemischen Prozesse nur in ihren Hauptzügen mitteilen, verweisen wir, was die zahlreichen wertvollen Einzelheiten anbelangt, auf die sehr lesenswerte Originalabhandlung.

Als Ausgangsmaterial diente ein bereits sehr reines, von Professor Wells entdecktes und bereitetes Präparat des Dichlorojodids $CsCl_2J$. Unter 70^0 ist dieses Salz mit dem entsprechenden Rubidiumsalz nicht isomorph, sondern heteromorph, und da es etwa 8—10 mal schwerer löslich ist als das Rubidiumsalz, so kann es von demselben durch Umkristallisieren getrennt werden. Diese Operation wurde viermal vorgenommen. Das spektroskopisch reine Salz wurde durch Erhitzen auf $90—100^0$ in das Chlorid CsCl übergeführt, und um jede etwa anwesende Spur von Jod zu entfernen, wurde das Chlorid aus seiner wäßrigen Lösung durch Chlorwasserstoffgas zweimal umgefällt. Ein anderer Teil des Versuchsmaterials wurde aus Cäsiumalaun dargestellt und das Dichlorojodid wie oben gereinigt.

Das reine Silber wurde im ganzen nach der beim Rubidium unter 5 beschriebenen Methode dargestellt, durch Elektrolyse nochmals gereinigt, aber

schließlich nur auf einer Unterlage von Zuckerkohle reduziert und in einer reduzierenden Flamme gekühlt. Dieser Prozeß wurde später im Laboratorium von Richards mit einem viel größeren Raffinement ausgeführt, und das so erhaltene reine Silber nähert sich viel mehr dem ideal reinen Silber. Wir verweisen auf unsere Artikel über die Atomgewichte des Silbers, des Chlors, des Kaliums und des Natriums in diesem Bande (vgl. S. 183).

Zur Bestimmung des Atomgewichts dienten fünf Methoden, wobei die Verhältnisse CsCl:AgCl; CsCl:Ag; $2CsNO_3:Cs_2O$ oder $Cs_2O:N_2O_5$; CsBr:AgBr und CsBr:Ag bestimmt wurden.

a) Bestimmung des Verhältnisses CsCl:AgCl.

Das durch Chlorwasserstoffgas gefällte und abgesaugte Cäsiumchlorid wurde im Stickstoffstrome geschmolzen und mit den im Harvard-Laboratorium üblichen Kautelen gewogen.

Die stark verdünnte wäßrige Lösung des Chlorids wurde mit einer ebenfalls verdünnten salpetersauren Lösung einer genau gewogenen, um ein wenig mehr als nötig betragenden Menge von reinem Silber gefällt. Das gefällte Chlorsilber wurde anfangs mit einer sehr verdünnten Silbernitratlösung, in der dasselbe unlöslich ist, gewaschen und dann erst mit wenig Wasser; aber das so behandelte Chlorsilber war nicht völlig weiß und perlig (Versuche 1—10). In den letzten drei Versuchen (11—13) wurde das Chlorsilber nur mit Wasser gewaschen und der in die Waschwässer gelangende geringe Anteil desselben wurde nephelometrisch bestimmt.

Der in den ursprünglichen Filtraten vorhandene, geringe Überschuß an Silber wurde als Chlorsilber gewogen.

Wir haben die die Resultate dieser Bestimmungsreihe (siehe Spalte 1, 2, 4) enthaltende Tafel mit der anderen, welche die Resultate der zweiten Reihe von Bestimmungen enthält, unter b) in eine einzige Tafel zusammengefaßt und die Ableitung der beiden Verhältnisse erst unten vorgenommen.

b) Bestimmung des Verhältnisses CsCl:Ag.

Aus den obigen gewichtsanalytischen und nephelometrischen Bestimmungen ergab sich der in den Filtraten und Waschwässern vom Chlorsilber enthaltene geringe Silberüberschuß, der dann von der angewandten totalen Silbermenge in Abzug gebracht wurde, und so resultierte das Verhältnis CsCl:Ag. Die Resultate dieser Reihe sind aus den Spalten 1, 3, 5 ersichtlich (Vakuumwerte).

Vers.-Nr.	CsCl g	AgCl g	Ag g	CsCl für 100 AgCl	CsCl für 100 Ag
1	3,83054	3,26240	2,45600	117,415	155,967
2	3,95120	3,36532	2,53351	117,409	155,958
3	2,27237	1,93555	1,45686	117,402	155,977
4	3,02935	2,58003	1,94244	117,415	155,956
5	3,19774	2,72382	2,05023	117,399	155,970
6	2,35068	2,00253	1,50720	117,386	155,963
7	2,06245	1,75678	1,32251	117,399	155,950
8	2,56372	2,18358	—	117,409	—
9	2,01881	1,71972	1,29434	117,392	155,972
10	1,77391	1,51093	1,13743	117,405	155,958
11	3,08160	2,62484	1,97590	117,401	155,959
12	3,13117	2,66720	2,00760	117,395	155,966
13	5,06656	4,31570	3,24850	117,398	155,966
			Mittelwerte:	a) 117,402	b) 155,9635

ad a) Ableitung des Verhältnisses CsCl:AgCl. Da in den Versuchen 1—10 das mit Silbernitrat gewaschene Chlorsilber nicht tadellos rein war, sondern infolge der Okklusion von etwas Silbernitrat eine Spur Subchlorid enthielt, so geben die Autoren den tadellos ausgeführten letzten drei Versuchen 11, 12, 13 den Vorzug. Aus diesen ergibt sich das etwas kleinere Verhältnis: CsCl:AgCl = 117,398:100 und daraus ergeben sich die folgenden Werte für das Atomgewicht des Cäsiums:

der moderne, auf Ag = 107,883 bezogene Wert **Cs = 132,821** (m)
und der antike, auf Ag = 107,930 bezogene Wert **Cs = 132,879** (a).

ad b) Ableitung des Verhältnisses CsCl:Ag. Da bei dieser Bestimmungsreihe zwischen den Resultaten der einzelnen Bestimmungen Differenzen ähnlicher Art wie bei a) nicht vorkommen, so kann man die Verhältniszahl aus sämtlichen 12 Bestimmungen ableiten. Der Mittelwert ist: CsCl:Ag = 155,9635:100 und daraus ergeben sich für das Atomgewicht des Cäsiums:

der moderne, auf Ag = 107,883 bezogene Wert **Cs = 132,800** (m)
und der antike, auf Ag = 107,930 bezogene Wert **Cs = 132,858** (a).

Beide Werte sind auffallend kleiner als die aus den anderen drei Verhältnissen a) CsCl:AgCl, d) CsBr:AgBr und e) CsBr:Ag abgeleiteten, untereinander übereinstimmenden Werte, während in der Originalabhandlung, solange die unrichtigen Atomgewichte der fundamentalen Elemente Cl = 35,455 und N = 14,04 als richtig angenommen wurden, eine vollständige Harmonie sämtlicher fünf Werte bestand. Es ist bemerkenswert, daß man den richtigen Atomgewichtswert Cs = 132,884 (a) oder Cs = 132,826 (m) erhält, wenn man annimmt, daß das benutzte Silber 0,015 Proz. gasförmige Verunreinigungen enthielt oder daß die Grenze der Reaktion auf nephelometrischem Wege nicht ganz genau bestimmt wurde. Ferner ist der begangene Fehler von derselben Größenordnung wie der bei der analogen Bestimmung des Atomgewichts des Rubidiums sub b begangene, und wir verweisen im übrigen auf dieses Kapitel (S. 422). Niemand wird wohl überrascht sein, daß bei einer so schwierigen Bestimmung ein Fehler begangen wurde, und dies um so weniger, als die Bestimmung derartiger Verhältnisse in der kurzen, seit 1903 verflossenen Zeit, einschließlich des damals noch etwas unsicheren nephelometrischen Verfahrens, von Richards 1906 zu einer überraschenden Vollkommenheit ausgebildet wurde. (Siehe die „modernen Werte" der Atomgewichte der fundamentalen Elemente S. 176ff.)

Wir glauben berechtigt zu sein, das Resultat der Reihe b bei der Ableitung des endgültigen Mittelwertes des Atomgewichts des Cäsiums auszuschließen.

c) Bestimmung des Verhältnisses $2CsNO_3 : Cs_2O$.

Das Verfahren bestand darin, daß durch Umkristallisieren gereinigtes Cäsiumnitrat bei der niedrigsten Temperatur geschmolzen (es schmilzt bei 414°), gewogen, mit feingepulverter reiner Kieselsäure gemischt und vorsichtig (siehe die Originalabhandlung) geglüht wurde. Der Prozeß ist $2CsNO_3 + nSiO_2 = Cs_2O \cdot SiO_2 + (n-1)SiO_2 + N_2O_5$, welches letztere als NO_2 und O entweicht, so daß die Gewichtszunahme der Kieselsäure der Menge des im Nitrat enthaltenen Cs_2O entspricht.

Es wurde zunächst gezeigt, daß das nach dieser Methode bestimmte Atomgewicht des Kaliums gut mit den Werten übereinstimmt, die sich aus

den gleichzeitig bestimmten Verhältnissen ergeben, allerdings unter Annahme der unrichtigen Atomgewichte Cl = 35,455 und N = 14,04. (Siehe bei der Bestimmung des „modernen" Atomgewichtswertes des Kaliums S. 197.) Dann wurde die folgende Bestimmungsreihe ausgeführt (Vakuumgewichte):

$CsNO_3$ g	N_2O_5 g	Teile Cs_2O für 100 N_2O_5
3,76112	1,04273	260,699
3,33334	0,92416	260,689
4,81867	1,33590	260,706
5,04807	1,39960	260,679
	Mittelwert:	260,693

Mit dem modernen Werte für das Atomgewicht des Stickstoffs, N = 14,010, berechnet man aus dem Verhältnis $Cs_2O : N_2O_5$ = 260,693 : 100 den modernen Wert für das Atomgewicht des Cäsiums **Cs = 132,800** (m).

Der antike, in der Originalabhandlung mit dem unrichtigen Wert N = 14,04 berechnete Wert betrug Cs = 132,879 und war mit dem endgültigen Mittelwerte identisch.

Da das richtige Verhältnis (theoretisch berechnet mit Cs = 132,823) $Cs_2O : N_2O_5$ = 260,735 : 100 betragen sollte, so sieht man, daß bei den obigen Versuchen ein kleiner Verlust an Cs_2O stattgefunden haben muß, veranlaßt wahrscheinlich durch Verflüchtigung des mit SiO_2 nicht verbundenen, im Tiegel „hinaufgekrochenen" kleinen Anteiles.

Es muß hier hervorgehoben werden, daß aus dieser Analyse weder das moderne Atomgewicht des Stickstoffs, noch das moderne Atomgewicht des Silbers berechnet werden kann, wie es Guye versucht hat (siehe bei Atomgewicht des Silbers, S. 180), denn es ergibt sich mit Cs = 132,823 das unrichtige Atomgewicht des Stickstoffs N = 14,0187, und dies kann nicht zum richtigen Atomgewicht des Silbers führen, besonders nicht, wenn Guye gleichzeitig von dem nicht ganz genau bestimmten Verhältnis CsCl : Ag (siehe b) ausgeht.

d) Bestimmung des Verhältnisses CsBr : AgBr und
e) Bestimmung des Verhältnisses CsBr : Ag.

Die Resultate dieser beiden Bestimmungsreihen lassen sich in einer einzigen Tabelle zusammenfassen. Das Cäsiumbromid, welches wie das Rubidiumbromid (S. 422) dargestellt wurde, wurde in mit etwas trockenem Bromwasserstoffgas beladenem Stickstoff geschmolzen und im übrigen wurde wie bei der Bestimmung des Atomgewichts des Rubidiums in c und d verfahren. Hier folgen die Vakuumwerte der beiden Bestimmungsreihen:

CsBr g	AgBr g	Ag g	Teile CsBr für 100 AgBr*)	CsBr für 100 Ag*)
3,49820	3,08815	1,77402	113,2782	197,1905
6,20409	5,47673	3,14606	113,2809	197,2011
7,17300	6,33213	3,63740	113,2794	197,2013
		Mittelwerte:	d) 113,2798	e) 197,1976

*) Die in diesen beiden letzten Spalten enthaltenen Verhältniszahlen haben wir aus den Originaldaten berechnet.

ad d) Aus dem Mittelwerte des Verhältnisses CsBr:AgBr = 113,2798:100 ergeben sich für das Atomgewicht des Cäsiums

der moderne, auf Ag = 107,883 bezogene Wert **Cs = 132,823** (m)
und der antike, auf Ag = 107,930 bezogene Wert **Cs = 132,880** (a).

ad e) Aus dem Mittelwerte des Verhältnisses CsBr:Ag = 197,1976:100 ergeben sich für das Atomgewicht des Cäsiums,

der moderne, auf Ag = 107,883 bezogene Wert **Cs = 132,824** (m)
und der antike, auf Ag = 107,930 bezogene Wert **Cs = 132,882** (a).

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Cs = moderner Wert (O = 16, Ag = 107,883)	Atomgewicht des Cs = antiker Wert (Ag = 107,930)
Bunsen	1861	CsCl:AgCl	—	123,4
Johnson und Allen	1863	CsCl:AgCl	—	132,96
Bunsen	1863	CsCl:AgCl	—	132,91
Godeffroy	1876	CsCl:AgCl	—	132,48
Richards und Archibald	1903	CsCl:AgCl	132,821*	132,879*
		CsCl:Ag	132,800	132,858
		$2CsNO_3 : Cs_2O$	132,800	—
		CsBr:AgBr	132,823*	132,880*
		CsBr:Ag	132,824*	132,882*

Schlußfolgerung. Die endgültigen beiden Werte für das Atomgewicht des Cäsiums haben wir, aus den oben angeführten Gründen, nur aus den drei unter den fünf von Richards und Archibald bestimmten Verhältnissen, deren Resultate wir mit einem * bezeichnet haben, abgeleitet. Da jeder dieser Werte aus drei Versuchen abgeleitet wurde, so erhält jede Zahl das gleiche „Gewicht" und der Endwert ist gleich ihrem arithmetischen Mittel. Die zwei älteren Zahlen Cs = 132,96 (Johnson und Allen) und Cs = 132,91 (Bunsen) können als unseren (antiken) Wert bestätigend angesehen werden.

Die beiden Atomgewichtswerte des Cäsiums betragen:

moderner Wert: **Cs = 132,823** (m) (I),
antiker Wert: **Cs = 132,880** (a) (I),

mit einer Unsicherheit (des modernen Wertes), die, infolge der geringen Unsicherheit des modernen Silberwertes, Ag = 107,883, einige oder mehrere Einheiten der dritten Dezimalstelle betragen kann.

1) Bunsen, Pogg. Ann. **113**, 353, 1861.
2) Johnson und Allen, Sill. Amer. Journ. Science and Arts (2) **35**, 94, 1863.
3) Bunsen, Pogg. Ann. **119**, 1, 1863.
4) Godeffroy, Lieb. Ann. **181**, 176, 1876.
5) Redtenbacher, Wiener Anz. f. 1865, 39.
6) Richards und Archibald, Proc. Amer. Acad. XXXVIII, Nr. 16, p. 443—470; Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 351—382, 1903.

Brauner.

Cäsium.

Das Cäsium kommt in der Natur sehr spärlich als Begleiter der übrigen Alkalimetalle vor. Spurenweise findet es sich in vielen Mineralquellen und auch in den Staßfurter Salzlagern. Stark cäsiumhaltig ist nur ein in Amerika nicht seltenes Mineral „Pollux“, das im wesentlichen aus Cäsium-Aluminium-Silicat besteht. Besonders reich an Cäsium (32 Proz. Cs) ist das zuerst entdeckte Vorkommen des Minerals auf Elba (Pisani[89]).

Das Cäsium war das erste Metall, das von Bunsen[1]) mit Hilfe der Spektralanalyse und zwar in der Mutterlauge der Dürkheimer Solquellen entdeckt wurde (1860). Seinen Namen erhielt es nach den beiden charakteristischen blauen Spektrallinien (von caesius = himmelblau).

Für die **Gewinnung von Cäsiumverbindungen** und ihre Trennung von den Salzen der übrigen Alkalimetalle ist man auf die Schwerlöslichkeit der Cäsiumdoppelsalze angewiesen. Neben den Chloroplatinaten und den Alaunen, deren Löslichkeitsverhältnisse auf S. 424 angegeben sind, kommen hier besonders die Doppelsalze von CsCl mit $SnCl_4$, $PbCl_4$ oder $SbCl_3$ in Betracht (Sharples[4]), Wells[91])). Die Trennung von Rubidium wird erleichtert durch die Leichtlöslichkeit von Cäsiumcarbonat in Alkohol, während Rubidiumcarbonat darin sehr wenig löslich ist.[1])

Die **Darstellung von metallischem Cäsium** ist zuerst durch Elektrolyse von geschmolzenem $CsCN + Ba(CN)_2$ gelungen (Setterberg[93])). (Cäsiumamalgam hatte schon Bunsen[1]) dargestellt.) Bequemer ist die Gewinnung des Metalls auf chemischem Wege durch Reduktion von Cäsiumhydroxyd (Erdmann und Menke[90])) oder Cäsiumcarbonat (Graefe und Eckardt[7])) mittels Magnesium im Wasserstoffstrome, wobei der überdestillierende Cäsiumdampf unter Paraffin aufgefangen wird, oder durch Reduktion von Cäsiumchlorid mittels Calcium im Vakuum (Hackspill[9]), Rengade[48])).

Eigenschaften. Cäsium ähnelt dem Rubidium und Kalium, nimmt aber in fast allen physikalischen und chemischen Eigenschaften eine extreme Stellung ein (vgl. auch die Tabelle auf S. 425).

Es ist silberweiß, oxydiert sich aber momentan an der Luft. Seine Härte beträgt in der Skala von Rydberg[92]) 0,2, es ist somit das weichste Metall. Der Schmelzpunkt liegt nach Setterberg[93]) bei 26,5°. Eckardt und Graefe[94]) geben für den Erstarrungspunkt 26,37° an. Ruff und Johannsen[11]) fanden den Siedepunkt des Elements bei Atmosphärendruck zu 670°.

Das spezifische Gewicht beträgt nach Setterberg[93]) bei 15° 1,88, nach Graefe und Eckardt[94]) bei 26° (fest) 1,886, bei 27° (flüssig) 1,836, bei

40^0 1,827; Richards und Brink[12]) fanden bei 20^0 die Dichte 1,87. Das Atomvolumen berechnet sich daraus zu 71, das ist der höchste Wert unter allen bekannten Elementen.[95]) Mit dem großen Atomvolumen hängt die außerordentlich große Kompressibilität des Cäsiums zusammen, die Richards[12a]) für 1 Megabar (= 75 cm Hg) zu 61 Millionstel des Volumens bestimmte, nach Messungen zwischen 100 und 500 Megabars.

Die spezifische Wärme des Metalls im festen Zustande ermittelten Graefe und Eckardt zwischen 0 und 26^0 zu 0,04817. Hieraus berechnet sich die Atomwärme zu 6,4. Die Schmelzwärme ergab sich zu 3,73 Cal für 1 g des Elements. Beim Erstarren des geschmolzenen Metalls findet eine Kontraktion von 2,627 Volumprozenten statt (vgl. Eckardt[10])). Für die Ausdehnung beim Erwärmen um 1^0 beobachteten die gleichen Forscher den Wert 0,0003498 zwischen 27 und 100^0.

Die elektrische Leitfähigkeit geschmolzenen Cäsiums berechnet sich aus den von Eckardt und Graefe angegebenen, auf Silber = 100 bezogenen Zahlen bei 27^0 zu $2{,}54 \cdot 10^4$, bei 44^0 zu $2{,}32 \cdot 10^4$ rez. Ohm pro cm-Würfel.[96])

Mit Luft und mit Wasser reagiert Cäsium äußerst heftig. Wie Rengade[48]) zeigte, tritt selbst in absolut trockenem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur Entflammung ein, vorausgesetzt, daß das Metall eine völlig reine Oberfläche aufweist, was durch Destillation im Kathodenlichtvakuum erreicht wird. Bei der Reaktion mit Wasser bildet sich ebenfalls eine rotviolette Flamme.

Cäsiumion. Cäsium bildet ausschließlich einwertige Ionen. Das Metall ist, wie schon Bunsen am Cäsiumamalgam zeigte, noch stärker elektropositiv als das Rubidium, mithin der elektropositivste unter allen bekannten Grundstoffen. Zur Berechnung eines Annäherungswertes für das elektrolytische Potential von Cäsium reichen die thermochemischen Daten nicht aus. Im Zusammenhang mit seiner großen Ionisierungstendenz oder Elektroaffinität steht die Leichtlöslichkeit der Cäsiumsalze, nur die Verbindungen mit sehr starken Anionen sind entsprechend den „inversen Löslichkeitsreihen" von Abegg und Bodländer[72]) schwerer löslich als die entsprechenden Salze des Rubidiums und der anderen Alkalien (vgl. Gruppenübersicht S. 3). Für die Annahme sehr geringer Hydratation des $Cs^{\cdot}$-Ions spricht der Umstand, daß aus den Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen des Nitrats sich nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz eine Dissoziationskonstante berechnen läßt (siehe $CsNO_3$ sowie S. 215). Die geringe Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen zeigt sich einmal darin, daß überhaupt keine Verbindungen bekannt sind, in deren Neutralteil Cäsium vorkommt, andererseits wieder in dem niedrigen Kristallwassergehalt der Salze.

Das Cäsiumion ist farblos. Die elektrolytische Beweglichkeit des Cäsiumions berechnet Kohlrausch[16, 17]) aus den besten Leitfähigkeitsmessungen bei 18^0 zu $l_{18} = 68{,}2$ mit dem Temperaturkoeffizienten 0,0212, also nahezu identisch mit den Werten für $Rb^{\cdot}$-Ion.

Für den analytischen Nachweis von Cäsium kommen außer dem sehr charakteristischen Flammenspektrum vornehmlich die Doppelchloride in Betracht, die das Cäsiumchlorid mit Zinn[5]) oder Antimon[6]) bildet. Zur quantitativen Trennung benutzt man die oben für die Gewinnung der Cäsiumverbindungen angegebenen Methoden. Als Wägungsform dient meist das Chlorid oder Sulfat (siehe z. B. Hinrichsen und Sachsel[64])).

Cäsiumverbindungen.

(Falls nichts anderes bemerkt, gelten die Angaben über die entsprechenden Rubidiumverbindungen.)

Die Dichte des **Cäsiumhydrids** gibt Moissan[21]) bei gewöhnlicher Temperatur zu 2,7 an.

Beim Auflösen von Cäsiumcarbonat in Flußsäure bildet sich nach Chabrié[98]) das saure **Fluorid,** $CsF \cdot HF$, das sich beim langsamen Verdunsten aus der konzentrierten Lösung abscheidet. Beim Erhitzen des trocknen Salzes hinterbleibt das neutrale Fluorid, CsF, das in Würfeln erhalten wurde.

Cäsiumchlorid kristallisiert in kleinen Würfeln. Die Kristalle besitzen nach Richards und Archibald[99]) bei $20^0/4^0$ die Dichte 3,972, nach Buchanan[25]) bei $23,1^0$ 3,982. Als Schmelzpunkt geben Carnelley und Carleton-Williams[75]) $631^0 \pm 3^0$ an. Das Salz ist leicht flüchtig und verdampft nach Bailey[100]) sogar beim Kochen der wäßrigen Lösung etwas. St. Meyer[101]) bestimmte die magnetische Suszeptibilität der festen Verbindung zu $-0,28 \cdot 10^{-6}$ bei 17^0.

Die Erniedrigung des Erstarrungspunktes von geschmolzenem $HgCl_2$ durch darin gelöstes Cäsiumchlorid entspricht nach Beckmann[33a]) der einfachen Molekulargröße CsCl.

Cäsiumchlorid ist hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösungswärme fand de Forcrand[27]) bei 15^0 zu $-4,75$ Cal, die Bildungswärme zu $+109,86$ Cal. Die Löslichkeit muß daher mit der Temperatur ansteigen. Dies ist auch der Fall, wie aus den Löslichkeitsbestimmungen von Berkeley[29]) hervorgeht, nach welchen die folgenden Zahlen von Meyerhoffer[102]) interpoliert sind:

Temp.:	0	10	20	30	40	50	60	70 ⁰
Lösl.:	161,4	174,7	186,5	197,3	208,0	218,5	229,0	239,5 g

Temp.:	80	90	100	119,4 ⁰
Lösl.:	250,0	260,1	270,5	290,0 g in 100 g Wasser.

Die letzte Zahl gilt für den Siedepunkt der gesättigten Lösung bei 756 mm Hg.

Die Löslichkeitsbestimmungen von Hinrichsen und Sachsel[64]) sowie von Foote[103]) stimmen gut damit überein.

Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Die Dichte der 0,33prozentigen Lösung bestimmte Fouqué[32]) bei 0^0 zu 1,0021, bei 11^0 zu 1,0018.

Die Tensionsverminderung des Wassers durch CsCl hat Tammann[31]) für einen Gehalt der Lösung von 28,92 g CsCl in 100 g H_2O bei verschiedenen Temperaturen gemessen ($p =$ Tension des reinen Wassers, $p' =$ Dampfdruckverminderung auf Zusatz der angegebenen Menge des Salzes):

p:	32,2	99,8	160,4	212,1	336,7	415,0	527,3	652,1	760,1 mm
p':	1,9	6,7	10,0	12,9	19,3	24,2	30,5	38,9	45,1 mm.

Die spezifische Zähigkeit der Normallösung wurde von Wagner[37]) bei 25^0 zu 0,9775 beobachtet.

Die Gefrierpunktserniedrigungen von CsCl-Lösungen hat Biltz[33]) gemessen:

Mol/1000 g H_2O:	0,0952	0,2366	0,5351	0,6930
Dichte:	1,013	1,031	1,073	1,088
Gefrierpunktserniedr.:	0,338	0,797	1,745	2,240°
Ber. mol. Erniedr.:	3,55	3,37	3,26	3,23.

Berechnet man aus den Depressionen die Dissoziationsgrade, so sind die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz hier am kleinsten von sämtlichen Alkalichloriden.

Sehr genaue Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung von CsCl-Lösungen sind ferner von Jahn[104]) ausgeführt worden (C = Mol/1000 g H_2O, t = Gefrierp.-Ern., Δ = ber. mol. Ern.):

C:	0,2079	0,1566	0,1041	0,07719	0,05182	0,03541	0,02560
t:	0,6927	0,5281	0,3572	0,2677	0,1818	0,1378	0,0914°
Δ:	3,332	3,372	3,431	3,468	3,509	3,542	3,570°.

Für das Äquivalentleitvermögen von CsCl-Lösungen bei 18° fanden Kohlrausch und von Steinwehr[105]):

n:	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,1
Λ:	132,3	132,0	131,38	130,68	129,52	127,47	125,20	113,55
100 α:	99,0	98,8	98,3	97,8	96,9	95,4	93,7	85,0.

Die Dissoziationsgrade α sind mit Hilfe der Zahl $\Lambda_\infty = 133,6$ berechnet.

Bei 25° fanden Bredig[19]) und Boltwood[18]) die folgenden Leitfähigkeiten:

v:	32	64	128	256	512	1024	
Λ:	137,6	142,0	145,6	148,5	150,0	151,7	(Br.)
Λ:	139,0	143,3	146,4	148,3	150,7	153,0	(Bo.)

Für die Überführungszahl des Anions erhielt Bein[36]) bei 20° in 0,05-normaler CsCl-Lösung 0,508.

Auch das Cäsiumchlorid neigt ebenso wie das Rubidiumchlorid in hohem Maße zur Bildung komplexer Polyhaloide. So beschreiben Wells und Wheeler[38]) die folgenden Substanzen: $CsClBr_2$, CsCl·ClBr, CsCl·ClJ, CsCl·BrJ, $CsCl \cdot ClJ_3$. Die Isolierbarkeit dieser Verbindungen in festem Zustande deutet auf besondere Kleinheit des Löslichkeitsprodukts, mithin auf starke Negativität der komplexen Polyhalogenanionen hin.

Das Cäsiumchlorid hat merklich giftige Eigenschaften.

Cäsiumbromid, CsBr, wurde von Chabrié[98]) durch Umsetzung des Sulfats mit Bariumbromid in kubischen Kristallen dargestellt, deren Dichte nach Richards und Archibald[99]) bei 20°/4° 4,380, nach Buchanan[25]) bei 21,4° 4,455 beträgt.

Von komplexen Polyhaloiden, die sich vom Cäsiumbromid ableiten, haben Wells und Wheeler[38]) das Tri- und Pentabromid $CsBr_3$ und $CsBr_5$, ferner die Verbindungen CsBr·BrJ und $CsBr \cdot J_2$ in fester Form isoliert.

Cäsiumjodid, CsJ, bildet sich in analoger Weise wie das Bromid durch Einwirkung von Bariumjodid auf Cäsiumsulfat. Die Dichte der Kristalle beträgt nach Beketoff[106]) 4,523, nach Buchanan[25]) bei 22,8° 4,508, nach Baxter und Brink[40a]) bei 25° 4,510. Den Schmelzpunkt beobachteten V. Meyer, Riddle und Lamb[41]) zu 621,0°. Es löst sich wie die übrigen Halogenide unter Wärmeabsorption in Wasser. Dementsprechend steigt die Löslichkeit mit der Temperatur an. Für den eutektischen Punkt mit Eis ergab sich aus Messungen von Foote[107]) —4° bei einem Gehalt von 38,3 g CsJ in 100 g Wasser. Bei 35,6° beträgt die Löslichkeit 106 g in 100 g Wasser.

Berechnet man die Löslichkeiten der Alkalijodide in Molen auf 1000 g Wasser, so ergibt sich nach Abegg und Hamburger[44]) folgende inverse Löslichkeitsreihe bei Zimmertemperatur:

NaJ:	KJ:	RbJ:	CsJ:
11,5	8,4	7,1	2,7

Deutlicher ist diese Regelmäßigkeit bei den Polyjodiden ausgeprägt, deren Anionen nach Abegg[44]) noch stärkere Elektroaffinität besitzen als die einfachen Jodide. In Zusammenhang hiermit steht die Kleinheit des Löslichkeitsprodukts für die Cäsiumpolyjodide.

In fester Form wurden das Tri- und Pentajodid von Wells und Wheeler[38]) dargestellt. Abegg und Hamburger[44]) wiesen durch ihre Untersuchungen über den Joddissoziationsdruck der Polyjodide nach, daß in dem System Cäsiumjodid-Jod außer dem Trijodid ein Penta- oder Heptajodid auftritt, ferner mit Sicherheit noch das Enneajodid CsJ_9, das den oberen Grenzfall für solche Polyhaloide der Alkalimetalle darstellt. Die Jodtension von CsJ_3 beträgt bei 25° nur $^1/_3$ Proz. von derjenigen reinen Jods. Weitere Studien über diese Frage liegen in den Untersuchungen von Dawson und Goodson[108]), sowie in der bereits erwähnten Arbeit von Foote[107]) vor, auf die hier nur hingewiesen werden kann.

Cäsiumhydroxyd, CsOH, ist die stärkste Base. Es wird ebenso wie RbOH dargestellt (S. 429), ist in hohem Grade zerfließlich, erhitzt sich mit Wasser auf das heftigste und löst sich auch in Alkohol leicht zu einer sirupdicken Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Magnesiumfeile im Wasserstoffstrom liefert es metallisches Cäsium.

Die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung des metallischen Cäsiums auf Wasser wird von Beketoff[109]) zu 51,6 Cal, von Rengade[49]) zu 48,45 Cal angegeben, ist also jedenfalls größer als im Falle des Rubidiums. Auch die Lösungswärme des festen Hydroxyds in Wasser übertrifft die des Rubidiumhydroxyds; de Forcrand[46]) gibt für das wasserfreie Cäsiumhydroxyd den Wert +16,423 Cal, für ein Monohydrat der Verbindung +4,317 Cal an.

Die Werte für die Leitfähigkeit des Cäsiumhydroxyds in wäßriger Lösung sind bereits bei dem Rubidiumhydroxyd (S. 429) angeführt worden.

Die **Oxyde** des Cäsiums sind von Rengade[110, 111, 48, 49]) dargestellt und eingehend beschrieben worden.

Cäsiummonoxyd, Cs_2O, wird durch unvollständige Oxydation mittels trockenen Sauerstoffs bei geringem Druck und gewöhnlicher Temperatur und Verdampfen des überschüssigen Metalls im Vakuum bei 180° bis 200° in orangeroten Kristallen vom spezifischen Gewicht $d_0^0 = 4,36$ erhalten. Die Farbe wird mit steigender Temperatur, wie bei allen Oxyden der Alkalimetalle, tiefer, so daß die Kristalle bei 250° fast schwarz, bei −180° dagegen hellgelb aussehen.

Es verflüchtigt sich leicht im Vakuum von etwa 250° an. Bei höheren Temperaturen zersetzt es sich in Cäsium und höhere Oxyde. Mit Wasserstoff bildet es beim Erhitzen CsOH und CsH. Mit Wasser reagiert es äußerst heftig unter Zischen und Erglühen, dabei werden 83,2 Cal entwickelt; die Bildungswärme von Cs_2O berechnet sich daraus zu 82,7 Cal. Selbst auf absoluten Alkohol wirkt Cs_2O noch so heftig ein, daß dieser zur Entflammung kommen kann. In feuchtem Kohlendioxyd entzündet es sich bei gewöhnlicher Temperatur.

Die höheren Cäsiumoxyde wurden von Rengade durch Erhitzen von Cäsium mit der berechneten Menge Sauerstoff (wobei als Gefäßmaterial nur Aluminium anwendbar ist) oder durch Einwirkung von Sauerstoff auf die Lösung von Cäsium in flüssigem Ammoniak bei —50° bis —70° dargestellt. Cäsiumdioxyd, Cs_2O_2, bildet schwach gelbliche Kristalle von der Dichte 4,47, die zwischen 400° und 450° schmelzen und sich in angesäuertem Wasser recht langsam unter Bildung von H_2O_2 lösen. Cäsiumtrioxyd, Cs_2O_3, ist wie Rb_2O_3 schwarz, hat die Dichte 4,25, schmilzt gegen 400° und wird von Wasser unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von H_2O_2 zersetzt. Cäsiumtetroxyd, Cs_2O_4, bildet eine kristallinische, bei gewöhnlicher Temperatur kolophoniumgelbe, in der Hitze dunklere Masse von der Dichte 3,68 und dem Schmelzpunkt 515°. An der Luft zerfließt es und mit Wasser reagiert es rasch in derselben Weise wie das Trioxyd.

Die **Sulfide** des Cäsiums haben Biltz und Wilke-Dörfurt[50]) in gleicher Weise wie die des Rubidiums (S. 430) untersucht. Es besteht vollkommene Analogie zwischen den beiden Reihen. Das Disulfid, Cs_2S_2, schmilzt bei etwa 460° und verflüchtigt sich oberhalb 800°. Das Trisulfid erstarrt bei 217° und ist im Stickstoffstrom oberhalb 800° ebenfalls flüchtig. Beide Verbindungen bilden Monohydrate. Das Tetrasulfid des Cäsiums kristallisiert im Gegensatz zu dem des Rubidiums wasserfrei. Die Dichte des Pentasulfids beträgt bei 16° 2,806. Der Schmelzpunkt liegt bei 204—205°.

Cäsiumamid, $CsNH_2$, entsteht nach Ruff und Geisel[52]) durch Umsetzung zwischen dem Metall und Ammoniak beim 1—2stündigen Stehen der Lösung von Cäsium in flüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. (Nach Rengade[48]) dauert die Umsetzung bei Abwesenheit von Katalysatoren viel länger.)

Es bildet sich auch durch Einwirkung von gasförmigem NH_3 auf Cäsiumhydrid (Moissan[21])) oder auf metallisches Cäsium (Rengade[48])) beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung. Es kristallisiert in weißen Nadeln, die gegen 260° schmelzen und von Wasser aufs heftigste zersetzt werden.

Durch Einwirkung primärer Amine auf metallisches Cäsium gelang es Rengade[48]) auch substituierte Cäsiumamide, $CsNH \cdot CH_3$, $CsNH \cdot C_2H_5$, $CsNH \cdot C_5H_{11}$ darzustellen. Sie sind sehr löslich in den entsprechenden Aminen und kristallisieren daraus. Durch Wasser, sowie durch Wärme werden sie leicht zersetzt. Cäsiummethylamid ist sogar explosiv, es zerfällt in Cäsiumcyanid und Wasserstoff.

Cäsiumazid, CsN_3, bildet stark doppelbrechende, zerfließliche Kristalle, die bei 310—318° schmelzen und sich unter erheblicher Wärmeabsorption in Wasser lösen. Die Löslichkeit beträgt nach Curtius und Rissom[53]) bei

Temp.:	0	16°	16°
Lösl.:	224,2	307,4 g	1,037 g
	in 100 g Wasser		in 100 g abs. Alkohol.

Das **Carbid**, Cs_2C_2, und das **Acetylid,** $Cs_2C_2 \cdot C_2H_2$, wurden in gleicher Weise, wie beim Rubidium (S. 431) erwähnt, von Moissan[54]) gewonnen.

Die elektrische Äquivalentleitfähigkeit des **Cäsiumchlorats** gibt Baur[20]) für die Verdünnung 1024 lit/Mol bei 25° zu 147 an.

Cäsiumjodat ist nach Barker[57]) isomorph mit KJO_3 und $RbJO_3$ (s. S. 431). Seine Dichte beträgt $d_4^{16} = 4{,}831$. Die Löslichkeit fand Wheeler[56]) bei 24° zu 2,6 g in 100 g Wasser.

Cäsiumperjodat, $CsJO_4$, kristallisiert nach Barker[57]) rhombisch, hat die Dichte $d^{15}_{4} = 4{,}259$ und bei 15^0 eine Löslichkeit von 2,15 g in 100 g Wasser.

Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Cäsiumhydrid erhielt Moissan[21]) **Cäsiumhydrosulfit.** Die **Sulfite** Cs_2SO_3 und $CsHSO_3$ sind von Chabrié[98]) dargestellt, aber nicht eingehender untersucht worden.

Cäsiumsulfat, Cs_2SO_4, bildet rhombische Kristalle, deren spezifisches Gewicht Tutton[112]) bei $20^0/4^0$ zu 4,2433, bei $60^0/4^0$ zu 4,2218, Spring[63]) bei 16^0 zu 4,260 ermittelte. Die Bildungswärme aus den Elementen berechnete de Forcrand[27]) aus der Neutralisationswärme zu 349,8 Cal, die Lösungswärme ergab sich zu —4,97 Cal. Tutton[112]) bestimmte ferner die Hauptbrechungsexponenten der Kristalle und fand für die D-Linie die Werte 1,5598, 1,5644 und 1,5662. Der Schmelzpunkt ist nach Hüttner und Tammann[23a]) 1019^0.

Für die Löslichkeit des Salzes seien wieder die von Meyerhoffer[113]) aus den Angaben Berkeleys[29]) interpolierten Zahlen angeführt:

Temp.:	0	10	20	30	40	50^0
Lösl.:	167,1	173,1	178,7	184,1	184,9	194,9 g/100 g H_2O
Temp.:	60	70	80	90	100	$108{,}6^0$
Lösl.:	199,9	205,0	210,3	214,9	220,3	224,5 g/100 g H_2O.

Die letzte Zahl gilt für den Siedepunkt der gesättigten Lösung bei 737 mm Druck. Cs_2SO_4 ist also viel löslicher als K_2SO_4 und Rb_2SO_4; in Alkohol ist es dagegen so gut wie unlöslich.

Kanonnikoff[62]) hat die Dichte der 4,55 prozentigen Lösung bei $19{,}6^0$ zu 1,0350, den Brechungsexponenten für die D-Linie zu 1,33706 bestimmt.

Die Doppelsalze von Cs_2SO_4 mit Aluminiumsulfat, Ferrisulfat und den Sulfaten der zweiwertigen Metalle sind durch besondere Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Cäsiumhydrosulfat, $CsHSO_4$, hat Bunsen[1]) in rhombischen Prismen erhalten. Die Dichte des Salzes fand Spring[63]) zu 3,352 bei 16^0. De Forcrand[27]) bestimmte die Lösungswärme zu —3,73 Cal, die Bildungswärme aus den Elementen zu 282,9 Cal.

Ein anderes saures Sulfat und das Pyrosulfat sind von Weber[114]) dargestellt worden.

Ferner gewannen Foster und Smith[65]) durch elektrolytische Oxydation des Sulfats **Cäsiumpersulfat,** $Cs_2S_2O_8$, dessen Löslichkeit sie zu etwa 9 g in 100 g Wasser bestimmten.

Chabrié[98]) hat durch Kochen des Sulfits mit Schwefel das Thiosulfat, durch Umsetzung des Sulfats mit Bariumdithionat das Cäsiumdithionat erhalten, aber nicht weiter untersucht. J. Meyer und Eggeling[65a]) stellten das Thiosulfat und Tetrathionat des Cäsiums in gleicher Weise wie die entsprechenden Rb-Salze dar.

Cäsiumselenat, Cs_2SeO_4, bildet rhombische Kristalle, deren spezifisches Gewicht Tutton[112]) bei $20^0/4^0$ zu 4,4528 ermittelte. Die Brechungsexponenten für die D-Linie ergaben sich zu 1,5989, 1,5999 und 1,6003. Für die Löslichkeit wurde bei 12^0 der Wert 245 g in 100 g Wasser gefunden. Das Hydroselenat ist von Norris und Kingman[68]) ähnlich wie das Rubidiumsalz erhalten worden.

Cäsiumnitrit ist durch seine hervorragende Fähigkeit zur Bildung von Doppel- und Tripelsalzen mit anderen Nitriten ausgezeichnet (vgl. Jamieson[97]).

Besonderes Interesse unter den Salzen des Cäsiums beansprucht das **Nitrat,** $CsNO_3$, da es aus den beiden stärkst elektroaffinen Ionen zusammengesetzt ist. Es kristallisiert in hexagonalen Prismen, die mit $RbNO_3$, KNO_3 usw. isomorph sind. Das spezifische Gewicht geben Richards und Archibald[99]) bei 28°/4° zu 3,687, den Schmelzpunkt zu 414° an. Für die Löslichkeit seien die Zahlen Berkeleys[29]) in der Interpolation Meyerhoffers[113]) wiedergegeben:

Temp.:	0	10	20	30	40	50°
Lösl.:	9,33	14,9	23,0	33,9	47,2	64,4 g/100 g H_2O
Temp.:	60	70	80	90	100	106,2°
Lösl.:	83,8	107	134	163	197	220,3 g/100 g H_2O.

Die letzte Zahl bezieht sich auf den Siedepunkt bei 748 mm Hg.

Drückt man die Löslichkeit in Mol/Liter aus, so erhält man für 20° etwa die folgende Reihe (s. Gruppenübersicht S. 3):

$CsNO_3$	$RbNO_3$	KNO_3
1,1	3,1	2,8.

Wie bereits früher erwähnt (S. 217), fand Biltz[33]), daß mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigungen sich für das Cäsiumnitrat in gleicher Weise wie für schwache Elektrolyte eine dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz genügende elektrolytische Dissoziationskonstante berechnen läßt. Wird als Konstante 0,34 angenommen, so ergeben sich für den Dissoziationsgrad α die in der vorletzten Spalte der folgenden Tabelle angeführten Werte, die mit den aus den Gefrierpunktserniedrigungen gefundenen α-Werten gut übereinstimmen. In der letzten Spalte sind die Dissoziationskonstanten selbst angegeben, wie sie sich aus den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen berechnen.

Mol/1000 g. H_2O	Dichte 19,5°	Gefrierpunkts-depression	α (gef.)	α (ber.)	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
0,00766	1,001	0,028°	0,98	0,98	0,33
0,01940	1,003	0,070°	0,95	0,949	0,35
0,04648	1,007	0,164°	0,907	0,892	0,41
0,09884	1,014	0,331°	0,810	0,810	0,34
0,1421	1,020	0,460°	0,750	0,760	0,32
0,2100	1,030	0,662°	0,704	0,700	0,35
0,2987	1,042	0,907°	0,641	0,642	0,34
0,3861	1,053	1,125°	0,575	0,598	0,30
0,4339	1,060	1,267°	0,578	0,578	0,34.

Der Ausdruck für K zeigt hier vorzügliche Konstanz bis zu den höchsten Konzentrationen hinauf (vgl. S. 215—217).

Dagegen läßt sich aus den Leitfähigkeiten wäßriger $CsNO_3$-Lösungen bei 25° nicht in gleicher Weise eine Dissoziationskonstante berechnen, wie aus den folgenden Zahlen von Biltz[33]) hervorgeht:

v:	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	∞
Λ:	111,9	120,9	128,1	134,2	138,3	139,3	141,9	144,7	146,4	147
$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$:	0,61	0,47	0,37	0,30	0,23	0,14.				

Hier zeigt die „Konstante" also einen Gang.

In absolutem Alkohol ist Cäsiumnitrat nur sehr wenig löslich.

Auch aus dem Cäsiumnitrat lassen sich, wie aus dem Rubidiumnitrat, saure Salze erhalten. Wells und Metzger[73]) gewannen durch Behandeln des Nitrats mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,42 farblose Kristalle des Dinitrats $CsNO_3 \cdot HNO_3$ vom Schmelzpunkt 100°, während bei der Anwendung rauchender Salpetersäure (Dichte 1,50) beim Abkühlen das Trinitrat $CsNO_3 \cdot 2HNO_3$ vom Schmelzpunkte 32—36° kristallisierte.

Die **Phosphate** des Cäsiums hat von Berg[74]) studiert. Die Salze wurden analog wie die Rubidiumphosphate dargestellt und entsprechen diesen in ihren Eigenschaften. Bemerkenswert erscheint, daß bei dem Tricäsiumphosphat ein Kristallwassergehalt von 5 Molekeln H_2O gefunden wurde, während das analoge Rubidiumsalz nur 4 Molekeln Wasser enthalten soll. In diesem Falle würde also die Cäsiumverbindung kristallwasserreicher sein als das Rubidiumsalz, was nicht wahrscheinlich ist.

Cäsiumcarbonat, Cs_2CO_3, wurde in gleicher Weise wie Rubidiumcarbonat (S. 434) von Bunsen[1]) in zerfließlichen, wasserhaltigen Kristallen gewonnen, die beim Erhitzen leicht in ihrem Kristallwasser schmelzen und das wasserfreie Salz als sandige, zerreibliche, stark hygroskopische Masse zurücklassen, die bei Rotglut schmilzt. Beim Erhitzen im Vakuum spaltet es etwas leichter als die übrigen Alkalicarbonate Kohlendioxyd ab. Der Dissoziationsdruck ist von Lebeau[76]) gemessen worden:

Temp.:	610	680	805	860	890	930°
Druck:	2	4	6	8	12	32 mm Hg
Temp.:	1000	1050	1090	1130	1150	1180°
Druck:	44	63	90	121	137	157 mm Hg.

In Wasser löst sich Cs_2CO_3 unter starker Wärmeentwicklung, die Lösungswärme beträgt nach de Forcrand[75a]) 11,84 Cal. Bei der Neutralisation von $2CsOH$ mit gelöstem CO_2 werden 20,57 Cal, bei der Bildung von festem Cs_2CO_3 aus Cs_2O und gasförmigem CO_2 97,53 Cal frei (de Forcrand[75a])). Die wäßrige Lösung reagiert infolge Hydrolyse stark alkalisch.

In Alkohol ist das Cäsiumcarbonat viel leichter löslich als die andern Alkalicarbonate, wodurch die Reindarstellung von Cäsiumverbindungen erleichtert wird. Die Löslichkeit beträgt bei 19° 11,1 g, beim Siedepunkte des Alkohols 20,1 g Cs_2CO_3 in 100 g Alkohol.

Auch das **Cäsiumhydrocarbonat,** $CsHCO_3$, ist von Bunsen[1]) beschrieben worden.

Die Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungen des **Cäsiumsilicats,** Cs_2SiO_3, haben Kahlenberg und Lincoln[87]) gemessen. Bei den Verdünnungen 64 und 96 wurden die Depressionen 0,102 und 0,068° beobachtet. Hieraus berechnet sich, wie bei den übrigen Alkalisilicaten, praktisch vollständige hydrolytische Spaltung in der Lösung zu Cäsiumhydroxyd und kolloid gelöster Kieselsäure.

Für die 2,73 prozentige Lösung des **Formiats** hat Kanonnikoff[62]) bei 21,0° die Dichte zu 1,0169, den Brechungsexponenten für die D-Linie zu 1,337060 angegeben.

Das **Cäsiumhydrotartrat** ist noch erheblich leichter löslich als das Rubidiumsalz (S. 436). Die Löslichkeit beträgt nach Allen[86]) bei 25° 9,7, bei 100° 98 g in 100 g Wasser.

Literatur
zu Rubidium und Cäsium.

1) Bunsen u. Kirchhoff, Pogg. Ann. **113**, 342, 1861; **119**, 1, 1863; Lieb. Ann. **122**, 347, 1862; **125**, 367, 1863.
2) Dieselben, Pogg. Ann. **113**, 373, 1861.
3) Redtenbacher, Journ. f. prakt. Chem. **95**, 148, 1865.
3a) Erdmann, Arch. d. Pharm. **232**, 3, 1894.
4) Sharples, Sillim. Amer. Journ. of Science (2) **47**, 178, 1869.
5) Stolba, Dingl. Polytechn. Journ. **197**, 336; **198**, 225, 1870.
6) Muthmann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **26**, 1019, 1893; vgl. Godeffroy, ibid. **7**, 241, 1874. Über Verwendung von $PbCl_2$ siehe Wells.[91])
7) Graefe u. Eckardt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 158, 1899.
8) Erdmann u. Köthner, Lieb. Ann. **294**, 56, 1897.
9) Hackspill, Compt. rend. **141**, 106, 1905.
10) Eckardt, Drudes Ann. **1**, 790, 1900.
11) Ruff u. Johannsen, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 3601, 1905.
12) Richards u. Brink, Journ. Amer. chem. soc. **29**, 117, 1907.
12a) Richards, Ztschr. f. phys. Chem. **61**, 77, 1907.
13) Tutton, Journ. chem. soc. **71**, 846, 1897; Zeitschr. f. Kristallogr. **29**, 124, 1898.
14) Marshall, Journ. Amer. chem. soc. **22**, 48, 1900.
15) Sachs, Zeitschr. f. Kristallogr. **38**, 496, 1903.
16) Kohlrausch, Wied. Ann. **66**, 820, 1898.
17) Kohlrausch und v. Steinwehr, Berl. Akad. Ber. **26**, 581, 1902; vgl. Land.-Börnst.-Meyerh. Tabellen, 3. Aufl. 1905, S. 763.
18) Boltwood, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 132, 1897.
19) Bredig, Ibid. **13**, 191, 1894.
20) Baur, Ibid. **18**, 184, 1895.
21) Moissan, Compt. rend. **136**, 587, 1177, 1903.
22) Eggeling u. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **46**, 174, 1905.
23) Carnelley, Journ. chem. soc. **33**, 273, 1898.
23a) Hüttner u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 215, 1905.
24) Clarke, siehe Schröder, Lieb. Ann. **192**, 295, 1878.
25) Buchanan, Proc. chem. soc. **21**, 122, 1905.
26) Kopp, Lieb. Ann. Suppl. **III**, 1, 289, 1864/65.
27) de Forcrand, Compt. rend. **143**, 98, 1906.
28) Craw, siehe Le Blanc u. Rohland, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 262, 1896.
29) Berkeley, Transact. Roy. Soc. **203 A**, 207, 1904.
30) Meyerhoffer, Phys.-chem. Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 565.
31) Tammann, Mém. de l'Acad. Pétersb. (7) **35**, 1887; Wied. Ann. **24**, 530, 1885.
32) Fouqué, Annal. Observat. Paris **9**, 172. 1868.
32a) Beckmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **55**, 180, 1907.
33) Biltz, Ztschr. f. phys. Chem. **40**, 198, 217, 219, 1902.
34) Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 1, 145, 1879.
35) Déguisne, Dissert. Straßburg 1895.
36) Bein, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 1, 1898.
37) Wagner, Ibid. **5**, 31, 1890.
38) Wells u. Wheeler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **1**, 442; **2**, 257, 1892.
39) Reißig, Lieb. Ann. **127**, 34, 1863.
40) Erdmann, Arch. Pharm. **232**, 25, 1894.
40a) Baxter u. Brink, Journ. Amer. chem. soc. **30**, 46, 1908.
41) V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **26**, 3129, 1893.
42) Le Blanc, Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 639.
43) Walden, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32**, 2865, 1899.
44) Abegg u. Hamburger, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**, 403, 1906.
45) Beketoff, Bull. St. Pétersb. **33**, 173, 1890.
46) de Forcrand, Compt. rend. **142**, 1252, 1906.
47) Calvert, Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 513, 1901.
48) Rengade, Compt. rend. **142**, 1533, 1906; **145**, 236, 1907; Ann. chim. phys. (8) **11**, 348, 1907.

49) Rengade, Compt. rend. **146**, 129, 1908; Bull. soc. chim. (4) **3**, 190, 194, 1908.
50) Biltz u. Wilke-Dörfurt, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 123, 1905; Ztschr. f. anorg. Chem. **48**, 297; **50**, 67, 1906.
51) Titherley, Journ. chem. soc. **71**, 469, 1897.
52) Ruff u. Geisel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 828, 1906.
53) Curtius u. Rissom, Journ. f. prakt. Chem. (2) **58**, 280, 1898; vgl. Dennis u. Benedikt, Ztschr. f. anorg. Chem. **17**, 20, 1898.
54) Moissan, Compt. rend. **136**, 1221, 1522, 1903.
55) Louguinine, Lieb. Ann. **121**, 123, 1862.
56) Wheeler, Ztschr. f. anorg. Chem. **2**, 437, 1892.
57) Barker, Journ. chem. soc. **93**, 15, 1908.
58) Weinland u. Lauenstein, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 30, 1899; s. ferner Weinland u. Alfa, ibid. **21**, 53, 1899.
59) Weinland u. Köppen, Ibid. **22**, 260, 1900; s. ferner über komplexe Jodate Weinland u. Barttlingck, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36**, 1401, 1903.
60) Tutton, Journ. chem. soc. **65**, 628, 1894; **69** (1), 344, 1896.
61) Meyerhoffer, Phys.-chem. Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 566; s. auch Étard, Ann. chim. phys. (7) **2**, 550, 1894.
62) Kanonnikoff, Journ. f. prakt. Chem. (2) **31**, 321, 1885.
63) Spring, Chem. Zentralbl. 1904, I, 1630.
64) Hinrichsen u. Sachsel, Ztschr. f. phys. Chem. **50**, 93, 1904; s. Browning, Ztschr. f. anorg. Chem. **29**, 140, 1902.
65) Foster u. Smith, Journ. Amer. chem. soc. **21**, 934, 1899.
65a) J. Meyer u. Eggeling, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1351, 1907.
66) Topsoe u. Christiansen, Ann. chim. phys. (5) **1**, 21, 30, 1874.
67) Pellini, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma, (5) **15**, I, 711, 1906.
68) Norris u. Kingman, Amer. Chem. Journ. **26**, 318, 1901.
69) Schwarz, Preisschrift 1892. Landolt-Börnst.-Meyerh. Tabellen, 3. Aufl., 1905, [S. 283.
70) Wallerant, Compt. rend. **142**, 168, 1906.
70a) Jaeger, Ztschr. f. Kristall. **43**, 588, 1907.
71) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 597, 1889.
72) Abegg u. Bodländer, Ztschr. f. anorg. Chem. **20**, 462, 1899; vgl. Erdmann.[40])
73) Wells u. Metzger, Amer. Chem. Journ. **26**, 271, 1901.
74) v. Berg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**, 4181, 1901.
74a) Bouchonnet, Compt. rend. **144**, 641, 1907.
75) Carnelley u. Carleton-Williams, Journ. chem. soc. **37**, 125, 1880.
75a) de Forcrand, Compt. rend. **146**, 511, 1908.
76) Lebeau, Compt. rend. **137**, 1256, 1903.
77) Constam u. Hansen, Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 144, 1896/97.
78) Grandeau, Ann. chim. phys. (3) **67**, 229, 1863; vgl. Piccard, Journ. f. prakt. Chem. **86**, 457, 1862.
79) Stolba, Jahresber. f. **1877**, 242.
80) Wyrouboff, Bull. soc. min. **10**, 58, 1887; s. auch van't Hoff u. Müller.[82])
81) Traube, Neues Jahrb. f. Mineral. Geol., Beil., Bd. **10**, 788, 1895/96.
82) van't Hoff u. Müller, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **31**, 2206, 1898.
82a) vgl. Dawson u. Jackson, Journ. chem. soc. **93**, 344, 1908.
83) Wyrouboff, Journ. de phys. **3**, 451, 1894; Land.-Börnst.-Meyerh., Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 706.
84) Rimbach, Ztschr. f. phys. Chem. **16**, 67, 1895.
85) Pribram u. Glücksmann, Monatshefte f. Chemie **18**, 521, 1897.
86) Allen, Ztschr. f. analyt. Chem. **2**, 70, 1863.
87) Kahlenberg u. Lincoln, Journ. phys. chem. **2**, 82, 1898.
88) Ostwald, Grundr. d. allgem. Chemie, 3 Aufl., 1899, S. 281.
89) Pisani, Compt. rend. **58**, 714, 1864; Lieb. Ann. **132**, 31, 1864.
90) Erdmann u. Menke, Journ. Amer. chem. soc. **21**, 259, 1899.
91) Wells, Ztschr. f. anorg. Chem. **4**, 344, 1893.
92) Rydberg, Ztschr. f. phys. Chem. **33**, 353, 1900.
93) Setterberg, Lieb. Ann. **211**, 112, 1882.
94) Eckardt u. Graefe, Ztschr. f. anorg. Chem. **23**, 378, 1900.

95) Rudorf, Das period. System, Hamburg u. Leipzig, 1904, S. 129.
96) Land.-Börnst-Meyerh., Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 716 (Mahlke).
97) Jamieson, Amer. Chem. Journ. **38**, 614, 1907.
98) Chabrié, Compt. rend. **132**, 680, 1901.
99) Richards u. Archibald, Ztschr. f. anorg. Chem. **34**, 353, 1903.
100) Bailey, Journ. chem. soc. **65**, 445, 1894.
101) St. Meyer, Wied. Ann. **69**, 236, 1899.
102) Meyerhoffer, Phys.-chem. Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 533.
103) Foote, Amer. Chem. Journ. **30**, 340, 1903.
104) Jahn, Ztschr. f. phys. Chem. **50**, 129, 1905.
105) Kohlrausch u. v. Steinwehr, Berl. Akad. Sitzungsber. **1902**, 581.
106) Beketoff, Bull. St. Pétersb. **34**, 197, 1892.
107) Foote, Amer. Chem. Journ. **29**, 203, 1903.
108) Dawson u. Goodson, Journ. chem. soc. **85**, 796, 1904.
109) Beketoff, Bull. St. Pétersb. **35**, 541, 1894.
110) Rengade, Compt. rend. **142**, 1149, 1906.
111) Derselbe, Ibid. **140**, 1536, 1905.
112) Tutton, Zeitschr. f. Kristallogr. **24**, 1, 1895.
113) Meyerhoffer, Phys.-chem. Tabellen, 3. Aufl., 1905, S. 534.
114) Weber, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **17**, 2500, 1884.

Abgeschlossen im März 1908. W. Hinrichsen.

Kupfer. Cu.

Atomgewicht des Kupfers.

Moderner Wert: Cu = 63,56 (Ag = 107,883).
Antiker Wert: Cu = 63,60 (Ag = 107,930).

a) Wahl des Atomgewichts.

Dalton nahm (bei O = 7) das Atomgewicht des Kupfers zu 56 an. Berzelius gab anfangs dem Kupferoxydul die Formel CuO und dem Kupferoxyd die Formel CuO_2 (— ein deutlicher Ausdruck der Ein- und Zweiwertigkeit des Kupfers! —) und nahm das Atomgewicht (von O = 100 auf O = 16 umgerechnet) zweimal so groß an, wie es wirklich ist, d. i. 64×2. Meinecke 1817 drückte dementsprechend das Atomgewicht durch die ganze Zahl 64 aus (O = 8), Gmelin 1826 nahm aber als Äquivalent Cu = 32 an. Dulong und Petit fanden 1819, daß man nur dann annähernd gleiche Werte für die Atomwärmen erhält, wenn man bei O = 1 die Atomgewichte des Schwefels mit 2 (= 32), des Kupfers mit 3,96 (= 64), des Silbers mit 6,75 (= 108) und des Goldes mit 12,43 (= 199) usw. ausdrückt, aber Berzelius entschloß sich erst 1826 aus den beim Atomgewicht des Natriums (S. 204) näher angeführten Gründen dazu, das Atomgewicht des Kupfers und des Goldes, nicht aber dasjenige des Silbers, zu halbieren. Die richtige Zahl Cu = 63,4 wurde zwar von Gerhardt nochmals halbiert, Cannizzaro ging aber auf die Berzeliussche Zahl wieder zurück. Die alten Äquivalentformeln der Gmelinschen Schule sind Cu_2O und CuO für die Oxyde, aber Cu_2Cl und CuCl für die Chloride, $CuO \cdot SO_3$, $CuO \cdot NO_5$ usw.

Das Kupfer hat drei H-Äquivalente, die den Verbindungsformen: CuX, CuX_2 und CuX_3 (?), welche im Gegensatz zu denen der Elemente der paaren Reihen der I. Gruppe, wahre Valenzformen sind, entsprechen. Demnach ist das Einfache des ersten, das Doppelte des zweiten und das Dreifache des dritten unserem jetzigen Atomgewicht von der Größenordnung Cu = 63.5 gleich. Es hat folgende Beziehungen zu den nachstehenden Gesetzen und Regeln:

1. Mit dem Gesetze von Avogadro ist es scheinbar nicht im Einklange, denn die kleinste Menge Kupfer, die im Normaldoppelvolum des Dampfes des Kupferchlorürs, der einzigen flüchtigen Kupferverbindung, deren Dampfdichte bestimmt wurde, enthalten ist, ist zweimal so groß, wie das Atomgewicht. Diese scheinbare Anomalie erklärt sich dadurch, daß der Dampf des Kupferchlorürs vorwiegend aus Molekeln von Cu_2Cl_2 besteht, die nur zum geringen Teil in einfachere Molekeln CuCl zerfallen sind. Die Frage, ob diese zwei Molekeln CuCl, in welche die Doppelmolekel Cu_2Cl_2 bei sehr hoher

Temperatur, infolge der Dissoziation, teilweise zerfällt, durch Assoziation oder durch Valenzen zusammengehalten werden, berühren wir nur beiläufig. Was die Molekulargewichtsbestimmungen anbelangt, die auf Grund der Theorie der Lösungen von van't Hoff ausgeführt wurden, so ist, wie die kryoskopischen Versuche mit elementarem Kupfer, das in anderen geschmolzenen Metallen gelöst war, ergaben, die kleinste Menge von Kupfer, die in seiner Molekel enthalten ist, dem Atom des Kupfers gleich. Die Molekulargewichtsbestimmung des im Mercurichlorid gelösten Kupferchlorürs ergab Werte, welche darauf hinweisen, daß das Salz aus einem Gemisch von Molekeln CuCl und Cu_2Cl_2 besteht. Bei geringer Konzentration überwiegen die ersteren, bei größerer Konzentration nehmen die letzteren bis etwa zum Verhältnis 1 CuCl : 1 Cu_2Cl_2 zu. Die in den Molekeln der undissoziierten Cuprisalze enthaltene Menge Kupfer ist seinem Atomgewicht gleich. In Lösungen tritt das Kupfer als das Cuproion $Cu^{\cdot}$ und nicht, wie das Mercuroion $Hg_2^{\cdot\cdot}$, ferner als das Cupriion $Cu^{\cdot\cdot}$ auf. Außerdem tritt das Kupfer in den Anionen der Kupfersäure als Cu^{III} auf.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit steht das Atomgewicht des Kupfers in vollem Einklange, denn die Atomwärme des metallischen Kupfers ist = 5,9—6,0, welche Zahl wahrscheinlich infolge der geringen Komplexität der festen Kupfermolekel etwas kleiner ist als der gewöhnliche Wert 6,4.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus steht unser Atomgewicht des Kupfers ebenfalls im Einklange, denn die einfachen Stoffe Kupfer, Silber und Gold bilden im kristallisierten Zustande eine unzweifelhaft isomorphe Gruppe. Ferner sind die Cuproverbindungen mit zahlreichen, natürlichen und künstlichen Verbindungen des ebenfalls einwertigen Silbers isomorph, während die Cupriverbindungen zwar nicht mit den einfacheren Salzen, wohl aber mit den komplizierteren Verbindungen der typisch zweiwertigen Elemente der sogenannten Magnesiumreihe: Mg, Mn, Fe, Ni, Co, auch mit V^{II} isomorph sind.

3. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew befindet sich unser Atomgewicht ebenfalls im Einklange, denn die Eigenschaften des Kupfers und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichtes 63,6 eines in der I. Gruppe, 5. Reihe (I—5) stehenden Elementes. Nach Mendelejew gehört das Kupfer nicht ausschließlich der ersten, sondern gleichzeitig auch der achten Gruppe (VIII—4) an, aber die kolligative Funktion der achten Gruppe kommt in der Untergruppe Cu, Ag, Au ganz besonders zum Ausdruck. Aus dieser Stellung erklärt sich die höhere Valenz der genannten drei Elemente, die daher im Gegensatz zu den übrigen Elementen der I. Gruppe: H, Li, Na, K, Rb und Cs nicht im Maximum einwertig sind.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Die Bestimmung des Atomgewichts des Kupfers wurde auf chemischem Wege und auf physikalisch-chemischem Wege ausgeführt. Die letztere Methode besteht in der Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents des Kupfers und wird für sich behandelt werden.

Erste Abteilung. Chemische Bestimmungsmethoden.

1. Die ältesten Data, aus denen das Atomgewicht des Kupfers abgeleitet wurde, rühren von Proust und von Chenevix her. Sie fanden, daß 20 Teile Sauerstoff 100 Teilen Kupfer äquivalent sind, und daraus berechnete Wollaston [1])

1814, daß das Äquivalent des Kupfers viermal so groß ist, Cu = 40, wie dasjenige des Sauerstoffs O = 10 oder bei O = 16, Cu = 64.

2. Berzelius[2]), 1811—1820, leitete das Atomgewicht des Kupfers aus zahlreichen Analysen seiner Verbindungen ab, erhielt aber zunächst nicht ganz genau übereinstimmende Werte. (Näheres darüber findet man bei Sebelien[3]), S. 176 u. 177, sowie bei Söderbaum[4]), S. 159.) Für die endgültigen zwei Bestimmungen wurde das durch ein Alkalicarbonat gefällte Carbonat geglüht und das erhaltene Kupferoxyd mit Wasserstoff reduziert. Der Verlust von 7,68075 und 9,6115 g CuO betrug 1,55 resp. 1,939 g. Im Mittel ist das Verhältnis im CuO Cu : O = 79,823 : 20,177 (79,820—79,826). Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Kupfers **Cu = 63,30.**
Diese Zahl hat Berzelius bis zu seinem Tode beibehalten.

3. Erdmann und Marchand[5]), 1844. Diese Autoren reduzierten, wie Berzelius in 2. das Oxyd zu Metall. In vier Versuchen wurde aus 46,2700 bis 65,1590 g CuO 36,9449 – 52,0363 g Cu erhalten (Vakuumgewichte). Im Mittel ist das Verhältnis Cu : O = 79,8645 : 20,1355 (Min. = 79,846; Max. = 79,878), und daraus ergibt sich das Atomgewicht des Kupfers **Cu = 63,46.**

4. Dumas[6]), 1859, gibt an, daß er aus Versuchen über die Reduktion des Kupferoxyds zu Kupfer und Umbildung zu Sulfür annimmt, daß Cu zwischen 63H und 64H liegt, ohne jedoch diese Versuche selbst als entscheidend anzusehen. Das aus diesen unzureichenden Angaben von Dumas abgeleitete Atomgewicht des Kupfers **Cu = 63,5**
wurde für lange Jahre als richtig angenommen, und merkwürdigerweise liegt diese Angabe von allen älteren dem richtigen modernen Werte am nächsten.

5. Millon und Comaille[7]), 1863. Das durch Glühen des Nitrats erhaltene Kupferoxyd wurde im Wasserstoffstrome reduziert, der Verlust ermittelt und daneben noch das gebildete Wasser gewogen. Die zwei Bestimmungen der Menge des letzteren führen wir nicht an. In den drei ausgeführten Versuchen wurde aus 2,7880—6,7145 g CuO 2,2240—5,3565 g Cu erhalten. Im Mittel ist das Verhältnis Cu : O = 79,7787 : 20,2213 (Min. = 79,770; Max. = 79,791). Daraus folgt das Atomgewicht des Kupfers **Cu = 63,13.**

6. Hampe[8]), 1874, versuchte das Atomgewicht des Kupfers nach mehreren Methoden zu bestimmen. Zunächst versuchte er die Lösung von Silbersalzen mittels einer genau gewogenen Menge von chemisch reinem Kupfer zu zersetzen, das gefällte Silber zu wägen und mit dem in Lösung gegangenen Kupfer zu vergleichen, aber das Silber wurde zum Teil in einem kolloidalen, wasserlöslichen Zustande gefällt. Auch die zweite Methode, das Atomgewicht des Kupfers mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes der elektrolytischen Äquivalenz zu bestimmen, scheiterte an der „unregelmäßigen Abscheidung des Silbers". Die übrigen zwei Methoden waren die folgenden:

a) Das aus sorgfältig gereinigtem Kupfer dargestellte basische Kupfernitrat wurde geglüht, zuletzt im Sauerstoffstrome, und gewogen. Dann wurde das Oxyd im Wasserstoffstrome reduziert. Beim Verbrennen des reduzierten Kupfers im Sauerstoff bildete sich keine durch Wägen im Chlorcalciumrohr nachweisbare Menge von Wasser. In drei Versuchen wurde aus 20,68851 bis 10,10793 g CuO 16,51669—8,06926 g Cu (Vakuumgewichte) erhalten. Im Mittel beträgt das Verhältnis: Cu : O = 79,8347 : 20,1653 (Min. = 79,831; Max. = 79,838) und daraus ergibt sich das Atomgewicht des Kupfers **Cu = 63,34.**
Dieser, gleich den vorhergehenden, zu niedrige Wert findet seine Erklärung

durch die erst von Richards beobachtete Okklusion von Gasen im Kupferoxyd. Siehe unter 8. k.

b) Sorgfältig gereinigtes Kupfersulfat wurde durch Trocknen bei 250 bis 260° bis zum konstanten Gewicht entwässert, und in gewogenen Mengen des „wasserfreien" Salzes wurde der Gehalt an Kupfer auf elektrolytischem Wege bestimmt. Aus 40,40300 g und 44,64280 g $CuSO_4$ wurde 16,04958 g und 17,73466 g Cu erhalten. Das mittlere Verhältnis ist: $Cu : SO_4 = 39{,}725 : 60{,}275$ (39,724 und 39,726). Daraus ergibt sich, mit dem modernen Werte $S = 32{,}072$ das Atomgewicht des Kupfers **Cu = 63,318.**
Dieser zu niedrige Wert erklärt sich durch den damals unbekannten Umstand, daß der Kupfervitriol beim Erhitzen auf 250° nicht völlig wasserfrei wird. Siehe weiter bei Richards 8. c.

7. Baubigny[9]), 1883, ermittelte die im wasserfreien Kupfersulfat enthaltene Menge Kupferoxyd. Der Kupfervitriol wurde im Schwefeldampfe bei 440° entwässert und durch Glühen in das Oxyd umgewandelt. In zwei Versuchen wurde aus 2,596 und 4,022 g $CuSO_4$ 1,293 und 2,0035 g Cu erhalten, oder 49,807 und 49,813 Prozent. Im Mittel ist das Verhältnis: $CuO : SO_3 = 49{,}810 : 50{,}190$ und mit $S = 32{,}072$ ergibt sich das Atomgewicht des Kupfers **Cu = 63,466.**

8. Richards[10]), 1887—1891. Nachdem Richards mit Cooke das Atomgewicht des Wasserstoffs ermittelt hatte (siehe Atomgewicht des Wasserstoffs in diesem Bande, S. 18), begann er die heute schon so groß gewordene Reihe seiner schönen Untersuchungen über Atomgewichte der Elemente auszuführen. Bis zum heutigen Tage verdankt die Wissenschaft Richards und seinen Schülern die Bestimmung der Atomgewichte von nicht weniger als 23 Elementen, und diese Bestimmungen wurden sämtlich mit einer Genauigkeit ausgeführt, die alle früheren Arbeiten auf diesem Felde, die klassischen Untersuchungen von Stas nicht ausgenommen, bei weitem übertrifft, wie dies bereits an mehreren Stellen dieses Werkes gezeigt und hervorgehoben wurde.

Aber die vorliegende Untersuchung, die aus mehreren Teilen besteht, war die erste unter den Arbeiten von Richards über die Atomgewichte der metallischen Elemente. Sie bildet den Anfang der Reihe, und wir können uns nur freuen, daß in den 20 Jahren, die seit ihrer Publikation verflossen sind, die Wissenschaft und Kunst, die Atomgewichte zu bestimmen, in den Händen von Richards einen geradezu riesigen, unerwarteten Fortschritt gemacht hat.

Die Aufgabe, das Atomgewicht des Kupfers zu bestimmen, war eine der schwierigsten, die sich Richards gestellt hat. Einerseits haben die Verbindungen des zweiwertigen Kupfers, infolge des schwach basischen Charakters desselben, eine starke Neigung zur Hydrolyse und Bildung der basischen Verbindungen, andererseits gehen die Verbindungen des einwertigen Kupfers, infolge ihrer leichten Oxydation, in solche des zweiwertigen Kupfers über. Deshalb wurde jede Cupro- und Cupriverbindung der Reihe nach verworfen und Richards entschloß sich endlich für die Bestimmung der weiter folgenden Verhältnisse. Es ist nur eine Anerkennung des von Richards in den letzten 20 Jahren gemachten Fortschrittes, wenn wir sagen, daß er heute in einigen Punkten eine größere Vollkommenheit erreichen würde, und daß es ihm gelingen würde, eine Analyse des z. B. in Quarzröhren sublimierten Kupferchlorürs auszuführen.

a) 1887. Bestimmung des Verhältnisses Cu:2Ag.

Dieselbe wurde durch Austausch von Silberionen durch Kupferionen ausgeführt, indem durch eine gewogene Kupfermenge das Silber aus seiner Lösung niedergeschlagen und gewogen wurde. Da die Methode ein ganz analoges Resultat ergibt, wie die physikalisch-chemische Methode, so wird sie mit dieser in der zweiten Abteilung behandelt werden. Es ist nur zu bemerken, daß durch diese Methode zum erstenmal ein viel höherer Wert für das Atomgewicht des Kupfers erhalten wurde als bisher, nämlich die Zahl Cu = 63,60 (Ag = 107,930).

b) 1890. Bestimmung des Verhältnisses $Cu:Br_2:2AgBr$.

Zunächst bereitete Richards reine Bromwasserstoffsäure und bewies ihre Reinheit durch Synthese des Bromsilbers aus ihrem Bromion und einer gewogenen Menge reinen Silbers. Dieses letztere wurde in der Weise dargestellt, daß Chlorsilber durch Milchzucker und Kalihydrat reduziert wurde und das erhaltene Silber nochmals demselben Prozeß unterworfen wurde. Das mit verdünnter Schwefelsäure gewaschene Metall wurde auf einer Kohlenunterlage mittels einer reduzierenden Flamme geschmolzen, in gewohnter Weise in Stücke verteilt und endlich in einem Silbertiegel mit geschmolzenem Kalihydrat erhitzt, gewaschen und getrocknet. Diese Methode wurde seitdem von Richards zu einer großen Vollkommenheit gebracht, die ihm endlich ein fast absolut reines Silber darzustellen erlaubte. (Siehe die modernen Atomgewichte des Chlors, des Natriums, des Kaliums usw. besonders S. 183.)

Das Kupferbromid konnte nicht im wasserfreien Zustande dargestellt werden, aber selbst die schönen Kristalle des wasserhaltigen Salzes scheinen an der Luft etwas Brom zu verlieren und bedecken sich mit einer dünnen Schicht des Oxybromids. Es wurde deshalb in der Lösung des normalen Kupferbromids einerseits der Gehalt an Kupfer, andererseits der Bromgehalt bestimmt. Aus durch fraktionierte elektrolytische Abscheidung gereinigtem Kupfer wurde das Oxyd dargestellt und dieses wurde in reiner Bromwasserstoffsäure gelöst und aus dieser Lösung wurde das normale Kupferbromid durch Kristallisation dargestellt.

Die Kristalle des Kupferbromids wurden in Wasser gelöst, wobei stets etwas Oxybromid ungelöst blieb. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, aber es ist nicht ausgeschlossen, daß es in einer Kupferbromidlösung teilweise löslich sein könnte! Daß dies nicht der Fall ist, trachtete Richards dadurch nachzuweisen, daß er bewies, daß die wäßrige Lösung gegen Methylorange neutral ist. Durch Zusatz von 0,0002 g HBr zu einer Lösung von 1,5 g $CuBr_2$ in Wasser trat eine deutliche saure Reaktion ein, „so daß dem Bromid nicht mehr als 0,0002 g eines normalen Bromgehaltes fehlen konnte."

Zu den Analysen wurden etwa 25 g betragende Mengen der wäßrigen Lösung des Kupferbromids, aus welcher sich durch mehrwöchentliches Stehen das darin gelöste Oxybromid abgeschieden hatte, genau ausgewogen. In der einen Reihe von Portionen wurde, nachdem das Bromid durch Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt wurde, das Kupfer durch Elektrolyse bestimmt. In den anderen Portionen wurde der Bromgehalt bestimmt, indem die verdünnten Kupferbromidlösungen zu einer in geringem Überschuß vorhandenen Lösung von reinem Silbernitrat hinzugefügt wurden. Das auf einem Goochtiegel gesammelte Bromsilber wurde nur bei 150° resp. 180° getrocknet, aber nicht geschmolzen.

In der ersten, vorläufigen Reihe wurden je vier Bestimmungen des Kupfers, dessen Menge in 25 cm³ gleich 0,4164—0,4165 g gefunden wurde, und des Bromsilbers, dessen Menge in 25 cm³ gleich 2,4599—2,4605 g betrug, ausgeführt. Nach Clarke ist das Verhältnis im Mittel: 2AgBr:Cu = 100:16,927. Daraus ergeben sich folgende Werte für das Atomgewicht des Kupfers, der moderne Wert (Ag = 107,883) **Cu = 63,578**(m) und der antike Wert (Ag = 107,930) **Cu = 63,606**(a).

In der zweiten, ebenfalls vorläufigen Bestimmungsreihe betrugen die aus 25 cm³ einer verdünnteren Lösung des Kupferbromids erhaltenen Mengen Kupfer 0,26190 und 0,26185 g und die des Bromsilbers 1,5478; 1,5477 und 1,5479 g. Das Verhältnis ist im Mittel 2AgBr:Cu = 100:16,919, und daraus ergeben sich für das Atomgewicht des Kupfers
der moderne Wert (Ag = 107,883) **Cu = 63,548**(m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Cu = 63,576**(a).

In der dritten Reihe wurde das Bromid aus saurer Lösung kristallisiert, war aber doch an der Oberfläche noch basisch. In den ersten zwei Versuchen wurde für 0,2500 g Cu 1,4771 g AgBr erhalten, in dem zweiten Versuchspaar 0,5473 g Cu und 3,2348 g AgBr, woraus folgt: 2AgBr:Cu = 100:16,922 und der moderne Wert (Ag = 107,883) **Cu = 63,559**(m) sowie der antike Atomgewichtswert (Ag = 107,930) **Cu = 63,587**(a).

In der vierten, definitiven Versuchsreihe wurde das angewandte Brom noch intensiver gereinigt als früher, und das Kupferbromid wurde durch rasches Abkühlen der sirupdicken, stark übersättigten Lösung erhalten, es wurde aber beim Filtrieren dennoch ein wenig basisch. Die geklärte Lösung wurde zu der Lösung einer Silbermenge, die etwas weniger als die berechnete betrug, hinzugefügt und die Grenze der Reaktion wurde durch Titrieren mit einer Silberlösung, die 0,001 g Ag im cm³ enthielt, zu Ende geführt. Dann wurde ein kleiner Überschuß an Silber hinzugefügt, das Bromsilber abfiltriert und der im Filtrat befindliche Silberüberschuß mittels der Volhardschen Methode bestimmt. Die aus 50 cm³ der Lösung erhaltenen Mengen betrugen: Cu = 0,54755 und 0,54750 g; das verbrauchte Silber Ag = 1,8586; 1,8579 und 1,8583 g; das gefundene AgBr = 3,2350; 3,2340 und 3,2348 g. Aus dem Verhältnis 2AgBr:Cu = 100:16,927 ergibt sich für das Atomgewicht der moderne Wert **Cu = 63,578**(m)
und der antike Wert **Cu = 63,606**(a).

Aus derselben Versuchsreihe ergibt sich ferner noch das Verhältnis: Cu:2Ag = 100:339,392 und daraus ergibt sich für das Atomgewicht der moderne Wert (Ag = 107,883) **Cu = 63,589**(m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Cu = 63,617**(a).

c) 1891. In der zitierten vierten, sehr eingehenden Untersuchung wurde das benutzte Analysenmaterial usw. auf das sorgfältigste gereinigt, doch die Einzelheiten sind in der leicht zugänglichen Originalabhandlung nachzusehen. Aus diesem Grunde werden wir die von Richards erhaltenen Resultate nur in den Hauptzügen wiedergeben.

Analyse des Kupfersulfats.

Ermittlung des Verhältnisses: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$:Cu.

Um die Fehler in den analogen Versuchen von Hampe zu entdecken, folgte Richards seinen Versuchen Schritt für Schritt. Das Hauptresultat ist,

daß der Kupfervitriol bei 250° nicht völlig entwässert wird, wie Hampe annahm, sondern er verliert, wie Richards fand, die letzte Spur Wasser erst bei einer Temperatur, die über 400° liegt und bei welcher bereits die Zersetzung des Sulfats beginnt. Bei 400° werden noch etwa 0,042 Prozent Wasser zurückgehalten.

Die Analyse des Kupfersulfats wurde in der Weise ausgeführt, daß das Salz stufenweise bei 250°, 260°, 360°, 370° und 400° getrocknet und der Gewichtsverlust ermittelt wurde. In anderen Portionen des Salzes wurde der Kupfergehalt elektrolytisch bestimmt. Die vom ausgeschiedenen Kupfer abgezogene wäßrige Lösung enthielt die dem Salze und auch dem Kupfer äquivalente Menge Schwefelsäure. Sie diente zur Ermittlung der weiter unten (siehe e, f, g, h und i) angeführten Verhältnisse.

Indem wir wegen der recht schwer in übersichtlicher Form wiederzugebenden Angaben der Originalabhandlung auf diese verweisen, führen wir hier nur an, daß zu den neun Versuchen 2,8184 bis 7,5049 g betragende Mengen Kupfervitriol angewandt und daraus 0,7174 bis 1,90973 g betragende Mengen Kupfer erhalten wurden. Die gefundenen Prozentgehalte Kupfer betragen 25,462; 25,452; 25,454; 25,452; 25,454; 25,446; 25,452 25,446; 25,445. Der Mittelwert dieser neun Resultate beträgt 25,451. Aus dem Verhältnis $CuSO_4 \cdot 5H_2O : Cu = 100 : 25,451$ berechnet man mit dem modernen Atomgewicht des Schwefels, S = 32,072 und mit H = 1,00762 für das Atomgewicht des Kupfers den modernen Wert **Cu = 63,550**(m).

d) Ermittlung des Verhältnisses $CuSO_4 : Cu$.

In vier Analysen wurde der unter c) ermittelte Kupfergehalt auf das bei 360° oder 370° getrocknete Salz bezogen und es wurde 39,811; 39,799; 39,740 und 39,799 Prozent Cu gefunden. Da aus dem Salze das Wasser nicht völlig ausgetrieben war, so würden diese Zahlen einen nur Cu = 63,5 betragenden Wert ergeben. Richards hält aber die mit Rücksicht auf den zurückgehaltenen Wassergehalt korrigierte Zahl Cu = 39,832 Prozent für die vertrauenerweckendere und aus dem Verhältnis $CuSO_4 : Cu = 100 : 39,832$ ergibt sich der moderne Atomgewichtswert **Cu = 63,601**(m), der aber mit dem aus dem wasserhaltigen Salze abgeleiteten Werte sehr mangelhaft übereinstimmt!

e) Ermittlung des Verhältnisses $Cu : Na_2CO_3$.

Die bei der Elektrolyse des Kupfervitriols erhaltene freie Schwefelsäure wurde mit gewogenem, wasserfreiem Natriumcarbonat versetzt und zum größten Teil neutralisiert, und die noch vorhandene geringe Menge freier Schwefelsäure wurde durch Titration ermittelt. Dabei diente entweder Methylorange oder Phenolphtaleïn als Indikator. Die Resultate sind:

Cu g	Na_2CO_3 g	Na_2CO_3 für 100 Cu
0,77886	1,2993	166,824
1,90973	3,1862	166,840
0,73380	1,22427	166,840
0,92344	1,54075	166,849
	Mittelwert:	166,838

Aus dem Verhältnis $Cu : Na_2CO_3 = 100 : 166,838$ berechnet man für das Atomgewicht des Kupfers den modernen Wert **Cu = 63,533**(m) und den antiken Wert **Cu = 63,545**(a).

Die benutzten Atomgewichte sind im Kapitel „Fundamentale Atomgewichte, Moderne Werte“ (S. 201) angeführt. Wir bemerken nur, daß die folgenden Werte angenommen wurden: Für das Molekulargewicht des Na_2CO_3 der moderne Wert: 105,996 und der antike Wert: 106,017, für das Molekulargewicht des Na_2SO_4 der moderne Wert: 142,067 und der antike Wert: 142,088. Dabei bleibt in beiden Fällen der gleiche Wert C = 12,001 und der gleiche Wert S = 32,072.

f) Ermittlung des Verhältnisses $Cu:Na_2SO_4$.

Die bei der Bestimmung des vorhergehenden Verhältnisses erhaltene wäßrige Lösung von Natriumsulfat wurde zur Trockne abgedampft, das Salz wurde endlich bei heller Rotglut geschmolzen und für die geringen Mengen von darin gefundenen Verunreinigungen wurde eine entsprechende Korrektion angebracht. Die Resultate sind:

Cu g	Na_2SO_4 g	Na_2SO_4 für 100 Cu
0,77886	1,74113	223,549
1,90073	4,26790	223,482
0,73380	1,63994	223,538
1,47926	3,30658	223,529
	Mittelwert:	223,525

Aus dem Verhältnis $Cu:Na_2SO_4 = 100:223,525$ berechnet man für das Atomgewicht des Kupfers den modernen Wert **Cu = 63,558**(m)
und den antiken Wert **Cu = 63,567**(a).

g) Ermittlung des Verhältnisses $CuSO_4 \cdot 5H_2O:BaSO_4$ resp. $Cu:BaSO_4$ und $CuSO_4:BaSO_4$.

Richards bestimmte in einem Falle die Menge des aus 3,1902 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zu erhaltenden Bariumsulfats (= 2,9967 g), indem er die von demselben okkludierte Menge Chlorbarium (= 0,0206 g) ermittelte und dafür eine Korrektion anbrachte. Das reine $BaSO_4$ wog 2,9761 g. Aus diesen Daten und Cu = 25,448 Prozent lassen sich die folgenden drei Verhältnisse ableiten:

α) $CuSO_4 \cdot 5H_2O:BaSO_4 = 100:93,289$. Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Kupfers mit den modernen Atomgewichten Ba = 137,365 und S = 32,072 der moderne Wert **Cu = 64,082**(m)
und mit Ba = 137,43, wobei S = 32,072 bleibt, der antike Wert **Cu = 64,152**(a).

β) $CuSO_4:BaSO_4 = 63,891:93,289$. Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Kupfers der moderne Wert **Cu = 63,802**(m)
und der antike Wert **Cu = 63,847**(a).

γ) $Cu:BaSO_4 = 25,448:93,289$. Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Kupfers der moderne Wert **Cu = 63,679**(m)
und der antike Wert **Cu = 63,696**(a).

Bemerkung. Aus dem Obigen ergibt sich, daß die angeführten drei Verhältnisse zur Ableitung des genauen Atomgewichts des Kupfers nicht geeignet sind. Wir sind überzeugt, daß bei der Fällung aus der stark salzsauren Lösung und bei der weiteren Behandlung des Bariumsulfats ein Teil desselben verloren ging.

Die weiteren zwei von Richards zur Berechnung des Atomgewichts des Kupfers herangezogenen Verhältnisse sind:

h) $Na_2CO_3 : CuSO_4 = 4{,}4855 : 6{,}7502$. Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Kupfers der moderne Wert **Cu = 63,441**(m)
und der antike Wert **Cu = 63,472**(a).

i) $Na_2SO_4 : CuSO_4 = 9{,}3156 : 10{,}4646$. Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Kupfers der moderne Wert **Cu = 63,481**(m),
und der antike Wert **Cu = 63,505**(a).
Die Molekulargewichtswerte für das Na_2CO_3 und das Na_2SO_4 siehe bei e).

k) 1891. Ermittlung des Verhältnisses CuO : Cu.

Richards ermittelte das Atomgewicht des Kupfers durch Reduktion des Kupferoxyds. Er erhielt in zwei Fällen aus 1,06253 g CuO 0,84831 g Cu und aus 1,91656 g CuO 1,5298 g Cu. Das Verhältnis ist CuO : Cu = 100 : 79,811 (79,802 – 79,820). Daraus ergibt sich das rohe Atomgewicht Cu = 63,25. Richards zeigt, daß diese Zahl zu klein ist, infolge der Eigenschaft des Kupferoxyds, Gase zu okkludieren. Werden die obigen und noch weitere drei Versuche auf Grund der analytisch ermittelten Menge der okkludierten Gase korrigiert, so erhält man das Verhältnis Cu : O = 79,900 : 20,100. Daraus ergibt sich das direkt auf den Sauerstoff bezogene, also nur das „moderne“ Atomgewicht **Cu = 63,602**(m).

Bemerkung: Dieses Resultat ist entschieden überkorrigiert.

l) Ermittlung des Verhältnisses $CuO : CuSO_4$ oder $CuO : SO_3$.

Synthese des Kupfersulfats.

Auch die früheren Versuche, dieses Verhältnis zu bestimmen, sind infolge der Okklusion von Gasen durch das Kupferoxyd fehlerhaft. Richards ermittelte ihre Menge und brachte dafür eine Korrektion an. In drei Versuchen, wobei aus 1,0084 — 2,7292 g CuO 2,0235 — 5,4770 g $CuSO_4$ erhalten wurde, fand er im Mittel das Verhältnis $CuSO_4 : CuO = 100 : 49{,}838$ (49,830 – 49,848). Daraus ergibt sich der auf O = 16 und S = 32,072 bezogene, demnach nur der moderne Wert für das Atomgewicht des Kupfers **Cu = 63,555**(m).

m) Ermittlung des Verhältnisses $Cu : CuSO_4$.

Um diese Synthese des Kupfersulfats auszuführen, wurde reines Kupfer ohne Verlust in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und das Sulfat bei 400° zum konstanten Gewicht erhitzt. 0,67720 g Cu gaben 1,7021 g $CuSO_4$ und 1,00613 g Cu gaben 2,5292 g $CuSO_4$. Cu = 39,786 und 39,781, im Mittel 39,7835 Prozent. Aus dem Verhältnis $Cu : SO_4 = 39{,}7835 : 60{,}2165$ ergibt sich nur der moderne Wert für das Atomgewicht des Kupfers **Cu = 63,472**(m).

Bemerkung. Wir halten diese Zahl aus dem Grunde für zu niedrig, weil offenbar eine neben dem normalen Sulfat anwesende Spur saures Sulfat unzersetzt zurückblieb. Das Erhitzen des Salzes hätte bei einer etwas höheren Temperatur, wenn möglich bis 500°, vorgenommen werden müssen.

9. Murmann[11]), 1906. Der Verfasser brachte reines Kupfer in einen Porzellantiegel, wog es, oxydierte es im Luftstrom, ermittelte das Gewicht des CuO und reduzierte es wieder zu metallischem Kupfer und wiederholte diesen Prozeß. Für die Aufnahme von geringen Mengen von Kupfer durch die Tiegel, in denen geglüht wurde, wurden Korrektionen angebracht.

Der Verfasser gibt die von ihm erhaltenen Resultate in einer Weise wieder, die von Clarke[12]) mit Recht als etwas „konfus" bezeichnet wurde. Wenn man sich durch die Abhandlung hindurchgearbeitet hat, so findet man, daß von den vielen Resultaten nur die folgenden die einigermaßen brauchbaren sind. Es sind dies die folgenden drei Oxydationen:

Cu g	1,07874	2,64333	2,64333
CuO g	1,35045	3,30878	3,30923
O g	0,27171	0,66545	0,66590
Atomgew. Cu	**63,523**	**63,555**	**63,513**

Der wahrscheinlichste Mittelwert, der sich aus dieser Untersuchung für das Atomgewicht des Kupfers ergibt, ist **Cu = 63,530**.

Die übrigen erhaltenen Werte schwanken zwischen Cu = 63,513 — 64,397, und die durch Reduktion erhaltenen Werte sind durchweg höher als die durch Oxydation erhaltenen.

Zweite Abteilung. Physikalisch-chemische Methode.

Die zur Bestimmung des Atomgewichts des Kupfers angewandte Methode bestand darin, daß das elektrochemische Äquivalent des Kupfers ermittelt wurde, wobei das Atomgewicht des Silbers als sekundäre Atomgewichtsbasis diente. Wir führen daneben die von Richards nach der chemischen, das gleiche Resultat ergebenden Methode ausgeführte Bestimmung an.

Ohne auf die Einzelheiten bezüglich der benutzten Apparate, Anordnungen, der Konzentration und Natur der angewandten Lösungen usw. einzugehen, geben wir die Resultate in aller Kürze wieder.

1. Rayleigh und Sidgwick[13]), 1885. Drei Versuche. Verhältnis im Mittel Cu : 2Ag = 100 : 340,561 (340,367—340,832). Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Kupfers der antike Wert (Ag = 107,930) **Cu = 63,384** (a).

2. Gray[14]), 1886 und 1888. a) Bei Anwendung von großen Platten wurden 10 Versuche ausgeführt. Verhältnis im Mittel Cu : 2Ag = 100 : 340,935 (339,905 — 341,413). Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Kupfers der antike Wert (Ag = 107,930) **Cu = 63,314** (a).

b) bei Anwendung von kleinen Platten wurden 12 Versuche ausgeführt. Verhältnis im Mittel Cu : 2Ag = 100 : 339,953 (339,328 — 340,252). Daraus ergibt sich für das Atomgewicht der antike Wert (Ag = 107,930) **Cu = 63,497** (a).

3. Shaw[15]), 1886, führte 15 Versuche aus und fand das Verhältnis im Mittel Cu : 2Ag = 100 : 339,983 (339,68 — 340,56). Daraus ergibt sich für das Atomgewicht der antike Wert (Ag = 107,930) **Cu = 63,491** (a).

4. Richards, 1887, s. erste Abteilung, 8a (S. 459). Elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer wurde in eine mit Eis gekühlte Lösung von überschüssigem Silbernitrat gebracht und das abgeschiedene Silber wurde gewogen und mit dem Gewicht des angewandten Kupfers verglichen. a) Erste Reihe. Es wurden 6 Versuche ausgeführt, wobei das Gewicht des angewandten Kupfers 0,53875 bis 1,30135 g und das des erhaltenen Silbers 1,8292—4,4173 betrug. Das ursprünglich gefundene Verhältnis schwankt zwischen 339,414 — 339,527. Der Mittelwert 339,475 wurde später korrigiert, so daß das Verhältnis Cu : 2Ag = 100 : 339,408 beträgt. Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Kupfers der moderne Wert (Ag = 107,883) **Cu = 63,571** (m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Cu = 63,599** (a).

b) Zweite Reihe. Richards fand 1888, daß das Silber nach dem Trocknen bei 150° noch 0,02 Prozent Wasser zurückhält und brachte die sub a) angeführte Korrektion an. Diesmal wurde das auf einem Goochtiegel gesammelte Silber zur beginnenden Rotglut erhitzt. Es wurden 5 Versuche ausgeführt, wobei gegen 0,75760—1,02060 g Kupfer 2,5713—3,4640 g Silber erhalten wurden. Das mittlere Verhältnis ist Cu:2Ag = 100:339,40 (339,39—339,42). Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Kupfers
der moderne Wert (Ag = 107,883) **Cu = 63,572**(m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Cu = 63,600**(a).

5. Vanni[16]), 1891, führte 6 Versuche aus. Der Mittelwert ist Cu:2Ag = 100:340,406 (340,136—340,600), aus welchem sich für das Atomgewicht des Kupfers der antike Wert (Ag = 107,930) ergibt: **Cu = 63,413**(a).

6. Richards, Collins und Heimrod[17]), 1899, führten eine eingehende Untersuchung über das Kupfer- und Silbervoltameter, rekte Coulombmeter, aus, auf welche wir nicht näher eingehen können. Es wurde gezeigt, daß das elektrochemische Äquivalent des Kupfers zum Atomgewicht Cu = 63,547—63,563 (Ag = 107,93) führt. Da aber, wie sie zeigten, das Silbervoltameter um 0,081 Prozent zu hohe Werte ergibt, so muß das wahre Atomgewicht des Kupfers zwischen Cu = 63,598—63,615 liegen. Aus dieser Untersuchung wird von den Verfassern abgeleitet:
der antike Atomgewichtswert (Ag = 107,930) **Cu = 63,60**(a)
und von uns, mit Ag = 107,883, der moderne Wert **Cu = 63,57**(m).

7. Richards und Heimrod[18]), 1902. In dieser sehr interessanten Abhandlung werden die Vorteile des Silbervoltameters mit porösem Gefäß gezeigt. Aus den mit großer Vorsicht und Genauigkeit ausgeführten Versuchen, wobei das an der Kathode abgeschiedene Silber auf seine Reinheit und die Menge der darin eingeschlossenen Stoffe untersucht wurde — das Silber verliert beim Erhitzen zur Rotglut 0,018 Prozent — und wobei eine andere, + 0,041 Prozent betragende Korrektion konstatiert wurde, ergibt sich eine an der abgeschiedenen Silbermenge anzubringende Gesamtkorrektion von —0,059 Prozent. Auf Grund dieser und der in der vorigen Untersuchung (siehe 6.) über das elektrochemische Äquivalent des Kupfers ausgeführten Versuche kommen die Verfasser zu dem Schlusse, daß das aus den Versuchen über das Faradaysche Gesetz berechnete Atomgewicht des Kupfers Cu = 63,601 beträgt. Der antike, auf Ag = 107,93 bezogene Wert ist: **Cu = 63,601**(a)
und auf Ag = 107,883 umgerechnet, beträgt die moderne Zahl: **Cu = 63,573**(m).
Die aus den Untersuchungen von Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, von Fr. und W. Kohlrausch, von Kahle, sowie Patterson und Guthe abgeleiteten und von Richards und Heimrod korrigierten Werte ergeben als Mittelwert für die Mengen in Grammen Silber per Ampere-Sekunde 0,0011175 g, d. i. das elektrochemische Äquivalent des Silbers. Aus ihren eigenen Versuchen leiten die Verfasser als das analoge elektrochemische Äquivalent des zweiwertigen Kupfers 0,00032929 g per Ampere-Sekunde ab. Aus dem Verhältnis Cu:2Ag = 0,00032929:0,0011175 = 100:339,3665 ergeben sich etwas höhere Atomgewichtswerte, und zwar
der auf Ag = 107,883 bezogene moderne Wert **Cu = 63,579**(m)
und der auf Ag = 107,930 bezogene antike Wert **Cu = 63,607**(a).
Eine Erklärung für diese Anomalie habe ich nicht gefunden.

Übersicht.

Erste Abteilung. Chemische Methoden.

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Cu(O=16) antiker Ag=107,930	moderner Wert Ag=107,883
Wollaston	1814	Cu : O	64	
Berzelius	1811—1820	CuO : Cu	63,30	
Erdmann und Marchand	1844	CuO : Cu	63,46	
Dumas	1859	$CuO:Cu:Cu_2S$	63,5	
Millon und Comaille	1863	CuO : Cu	63,13	
Hampe	1874	a) CuO : Cu	63,34	
		b) $CuSO_4 : Cu$	63,32	
Baubigny	1883	$CuSO_4 : CuO$	63,47	
Richards	1887—1891	a) Cu : 2Ag, s. 2. Abteilung	63,599	63,571
		b) $CuBr_2 : Cu$: 2AgBr vorl.	63,606*	63,578*
		dsgl. vorläufig	63,576*	63,548*
		dsgl. vorläufig	63,587*	63,559*
		dsgl. endgültig	63,606**	63,578**
		$CuBr_2 : Cu : 2AgBr : Cu : 2Ag$	63,617**	63,589**
		c) $CuSO_4 \cdot 5H_2O : Cu$	—	63,550*
		d) $CuSO_4 : Cu$	—	63,601
		e) $CuSO_4 \cdot 5H_2O : Cu : Na_2CO_3$	64,545	63,533*
		f) $CuSO_4 \cdot 5H_2O : Cu : Na_2SO_4$	63,567	63,558*
		g) $CuSO_4 \cdot 5H_2O : BaSO_4$	64,152	64,082
		$CuSO_4 : BaSO_4$	63,847	63,802
		$CuSO_4 \cdot 5H_2O : Cu : BaSO_4$	63,696	63,679
		h) $CuSO_4 : Na_2CO_3$	63,472	63,441
		i) $CuSO_4 : Na_2SO_4$	63,505	63,481
		k) CuO : Cu	—	63,602
		l) $CuO : CuSO_4$	—	63,555*
		m) $Cu : CuSO_4$	—	63,472
Murmann	1906	CuO:Cu und Cu:CuO	—	63,53*

Zweite Abteilung. Physikalisch-chemische Methode.

Autor	Jahr	Verhältnis	antiker	moderner
Rayleigh und Sidgwick	1885	Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents des Kupfers: Cu : 2Ag	63,38	—

Autor	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Cu(O=16) antiker Ag=107,930	moderner Wert Ag=107,883
Gray	1886—1888	dsgl. große Platten	63,31	—
		dsgl. kleine Platten	63,50	—
Shaw	1886	dsgl.	63,49	—
Richards	1887	Cu:2Ag, chem. Methode	63,599**	63,571**
	1888	Cu:2Ag, chem. Methode	63,600**	63,572**
Vanni	1891	Cu:2Ag, elektrochem. Methode	63,41	
Richards, Collins und Heimrod	1899	Cu:2Ag, elektrochem. Methode	63,60**	63,57**
Richards und Heimrod	1902	dasselbe	63,601**	63,573**
		Von mir berechnete Werte:	63,607	63,579

Schlußfolgerungen. Das Atomgewicht des Kupfers kann nur aus den von Richards und seinen Mitarbeitern ausgeführten chemischen und physikalisch-chemischen Bestimmungen abgeleitet werden. Die auch von Richards für die zuverlässigsten gehaltenen Resultate haben wir mit zwei ** bezeichnet. Die bestätigenden Werte wurden mit einem * bezeichnet.

Was den von uns als „antik" bezeichneten, auf die alte, sekundäre Silberbasis, Ag=107,930, bezogenen Wert anbelangt, so ergibt sich, daß das Atomgewicht Cu=63,60 als mit recht großer, moderner Genauigkeit bestimmt angesehen werden kann. Wir führen aber diese Zahl nicht mit drei Dezimalen, d. i. 63,600 an, denn die Unsicherheit dieser Zahl kann eventuell ±0,008 oder etwas mehr betragen.

Was aber den „modernen", auf Ag=107,883 und eigentlich nur auf O=16 richtig bezogenen Atomgewichtswert anbelangt, so ist die Frage schwieriger. Der dem „antiken" Werte 63,60 entsprechende moderne Wert wäre Cu=63,572. Aber es findet sich eine Anzahl von „modernen" zuverlässigen Werten vor, welche kleiner sind. Sie sind mit einem * bezeichnet und betragen: 63,548; 63,559; 63,550; 63,533; 63,558; 63,555 (Richards) und 63,53 (Murmann). Wir glauben deshalb der Wahrheit näher zu kommen, wenn wir diese Werte, wovon vier auf das moderne Atomgewicht des Schwefels S=32,072 bezogen sind, ebenfalls zur Berechnung des Mittelwertes heranziehen. Dadurch erhält man, statt des Wertes Cu=63,57, den modernen Atomgewichtswert Cu=63,56.

Bei einem Blick auf die „Übersicht" tritt eine Anzahl von Divergenzen klar hervor!

Das Atomgewicht des Kupfers beträgt:

moderner Wert (Ag=107,883): **Cu=63,56** (I—II)
antiker Wert (Ag=107,930): **Cu=63,60** (I—II)

mit einer Unsicherheit, die wahrscheinlich mehrere Einheiten der dritten Dezimalstelle beträgt.*)

Clarke berechnete 1897 das Atomgewicht 63,60. Die internationale Atomgewichtskommission hat diesen Wert auf Cu = 63,6 abgerundet.

*) In einer, im übrigen wohlwollenden Kritik des Bandes III. 1 dieses Handbuches hat uns Herr F. W. Küster (Ztschr. f. Elektroch. **12**, 663) den kleinen Vorwurf gemacht, daß wir das Atomgewicht des Bors, dessen Unsicherheit mehrere Einheiten der zweiten Dezimalstelle beträgt, durch B = 11,0 statt, wie er vorschlägt, durch B = 11,00 ausdrücken. Da wir den gleichen „Fehler" beim Atomgewicht des Kupfers wiederum begehen, so sei es uns erlaubt, zu bemerken, daß wir mit „einigen" Einheiten der zweiten Dezimalstelle 0,02—0,04, mit „mehreren" Einheiten 0,05—0,09 verstehen. Nun ergibt sich aber als Mittelwert der 21 guten Werte, unter Auslassung des fünften (10,62) die Zahl B = 10,96 ± 0,07, wobei ± 0,07 die Unsicherheit, d. i. die mittlere Abweichung vom Mittel, ausdrückt, und diese Zahl ist mathematisch zu ± 0,1 zu kürzen. Deshalb drückt unsere Zahl B = 11,0 ± 0,07 oder ± 0,1, die auch aus dem Texte ersichtliche Unsicherheit des Atomgewichtswertes viel besser aus, als die von Küster vorgeschlagene Zahl B = 11,00. Aus denselben Gründen drücken wir das Atomgewicht des Kupfers mit Cu = 63,60 (a) resp. 63,56 (m) und nicht mit 63,600 (a) und 63,564 (m) aus, denn die Unsicherheit des nur aus den besten neuen Daten abgeleiteten antiken Mittelwertes beträgt mehrere Einheiten der dritten Dezimalstelle, d. i. 63,60 + 0,008, während die Unsicherheit des modernen, aus den 13 mit Sternchen bezeichneten Werten abgeleiteten Mittelwertes größer ist und Cu = 63,564 ± 0,012 beträgt, in beiden Fällen ausschließlich der Unsicherheit der Werte der fundamentalen Atomgewichte.

Literatur.

1) Wollaston, Phil. Trans. **104**, 21, 1814.

2) Berzelius, Afhandlingar i Fysik, Kemi etc. III, 191; Gilb. Ann. **37**, 284, 1811; Afhandlingar VI, 1; Schweigg. Journ. **30**, 384, 1820; Pogg. Ann. **8**, 182, 1826; Afhandl. VII, 1818.

3) Sebelien, Beiträge zur Geschichte der Atomgewichte. Braunschweig 1884.

4) Söderbaum, Berzelius' Werden und Wachsen, Leipzig 1899.

5) Erdmann und Marchand, Journ. prakt. Chem. **31**, 380, 1844.

6) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 129, 1859.

7) Millon und Comaille, Compt. rend. **57**, 145, 1863.

8) Hampe, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **21**, 218; Zeitschr. f. analyt. Chem. **13**, 354, 1874.

9) Baubigny, Compt. rend. **97**, 906, 1883.

10) Richards, Atomgewicht des Kupfers. Erste Abhandlung: Proc. Amer. Acad. **22**, 342—347, 1887. — Zweite Abhandlung: Proc. Amer. Acad. **23**, 177, 1888. — Dritte Abhandlung: Proc. Amer. Acad. **25**, 195, 1890. — Vierte Abhandlung: Proc. Amer. Acad. **26**, 240, 1891 u. Zeitschr. f. anorg. Chemie **1**, 151—186, 1892. — Fünfte Abhandlung: Proc. Amer. Acad. **26**, 276, 1891 u. Zeitschr. für anorg. Chemie **1**, 187—210, 1892.

11) Murmann, Monatshefte f. Chemie **27**, 351—361, 1906.

12) Clarke, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 255, 1907.

13) Rayleigh und Sidgwick, Phil. Trans. **175**, 470, 1884.

14) Gray, Phil. Mag. [5], **22**, 389, 1886 und **25**, 179, 1888.

15) Shaw, Phil. Mag. [5], **23**, 138, 1886.

16) Vanni, Wied. Ann. [2] **44**, 214, 1891.

17) Richards, Collins und Heimrod, Proc. Amer. Acad. **35**, 123—150, 1899.

18) Richards und Heimrod, Proc. Amer. Acad. **37**, 415—443, 1902.

Brauner.

Kupfer.

Geschichtliches. Das Kupfer ist seit sehr alter Zeit bekannt und benutzt worden, was sich aus seinem Vorkommen in gediegenem Zustande und seiner leichten Reduzierbarkeit aus den oxydischen Erzen erklärt. Berthelot[1]) hat z. B. gezeigt, daß in den ältesten Kupfergruben, von denen man historische Kenntnis besitzt, nämlich denjenigen von Sinaï, welche die Ägypter von 5000 bis ungefähr 1300—1200 v. Chr. bauten, die Erze Silicate, basische Carbonate und andere nichtsulfidische Verbindungen waren.

Das Kupfer hat deshalb eine große Rolle in der urgeschichtlichen Entwickelung der Menschen gespielt. Nach der „Steinzeit" scheint in der Tat eine „Kupferzeit" existiert zu haben. In dieser Periode hat man es gelernt, kupferne Gegenstände herzustellen, verstand aber noch nicht, das Zinn darzustellen und mit dem Kupfer zu Bronze zu legieren. Diese wichtige Tatsache hat sich aus der chemischen Analyse sehr alter Gegenstände ergeben. So hat z. B. Berthelot[2]) mehrere kupferne Gegenstände aus Chaldäa (Periode etwa 4000 v. Chr.) untersucht, und darin kein Blei, Zinn oder Antimon gefunden.*) Ähnliche Resultate hat die Analyse alter Kupfergegenstände aus Ägypten ergeben.[3]) Manchmal hat man die Gegenwart von Zinn in solchen Fällen nachgewiesen, doch läßt es sich sehr wahrscheinlich machen, daß letzteres aus dem unreinen Kupfererz herstammte und nicht absichtlich zugesetzt war.[4])

Die Römer nannten Kupfer aes cyprium, oder einfach cyprium, nach der Insel Cypern, aus deren Gruben das Kupfer geholt wurde. Später wandelte sich dieser Name in Cuprum um. Unter aes selbst scheinen die Römer sowohl Kupfer wie seine Legierungen verstanden zu haben. Wegen seiner Angreifbarkeit durch verschiedenartige Flüssigkeiten wurde Kupfer von den Alchemisten „meretrix metallorum" genannt.

Die Erzeugung von „Zementkupfer" mittels Eisen aus den kupferhaltigen Laugen von Schmöllnitz (Ungarn) war Basilius Valentinus bekannt. Lange Zeit hindurch hielt man diese Reaktion für eine wirkliche Transmutation der Metalle, bis endlich von van Helmont und Boyle die Sachlage richtig erkannt wurde.

Vorkommen. a) Als Metall. In großer Quantität am Lake Superior, und zu Santa Rita, New Mexico (Vereinigte Staaten). Auch sehr reichlich in Chile als eine Art Kupfersand, mit 60—90 Prozent Metall. Gediegenes Kupfer kommt auch an vielen anderen Orten vor, so z. B. bei Schmöllnitz

*) Für genauere Kenntnis sei auf Berthelot, La Chimie au Moyen Age, Bd. I, und Much, Die Kupferzeit in Europa, verwiesen.

(Ungarn); in Cornwall (England); in Yunnan (China); zu Fahlun (Schweden); zu Röraas (Norwegen); am Ural (Sibirien) usw. Meistens zeichnet sich das gediegene Kupfer durch große Reinheit aus.[5])

b) Verbunden. Kupfer kommt in sehr vielen Verbindungsformen vor. Die folgenden sind die wichtigsten Kupfererze mit ihren Fundorten*):

Rotkupfererz oder Cuprit, Cu_2O. Santa Rita, New Mexico; Clifton, Arizona; Butte (Montana). Früher zu Burra-Burra (Australien) gefunden.

Melaconit, CuO. Dieses Erz wurde früher gefunden in den oberen oxydierten Schichten der „Blue Ridge"-Gruben in Tennessee, Nord-Carolina und Virginia (Vereinigte Staaten).

Malachit, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Ural, Chile, Arizona, New Mexico, Burra-Burra.

Kupferlazur oder Azurit, $2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Chessy (Lyon), Ural, Sibirien. Auch zusammen mit dem Malachit in Arizona und New Mexico.

Kupferkies oder Chalcopyrit, $Cu_2S \cdot Fe_2S_3 = Cu(FeS_2)$. Dies ist das wichtigste Kupfererz. Es findet sich meist zusammen mit Schwefelkies (Pyrit) an folgenden Orten:

Deutschland: Rammelsberg bei Goslar; Mansfeld.

Nordamerika: Newfoundland, Canada, Vermont, Virginia, Georgia, Tennessee, Alabama, Montana, Mexico.

England: Cornwall, Devonshire, Wales.

Schweden: Fahlun, Atvidaberg.

Norwegen: Röraas.

Es wird auch in Südamerika, Österreich-Ungarn, Australien, Italien, Frankreich und Irland gefunden.

Buntkupfererz oder Bornit, $3\,Cu_2S \cdot Fe_2S_3 = Cu_3(FeS_3)$. Butte (Montana), Mansfeld, Cornwall, Chile.

Kupferglanz oder Chalcosin, Cu_2S. Dieses Erz wird in beträchtlichen Quantitäten an verschiedenen Orten in Nordamerika gefunden, so in der Anacondagrube zu Butte, Montana, in Arizona, New Mexico und Texas.

Kupferindig oder Kovellin, CuS. Ein seltenes Erz. Findet sich angeblich in Chile.

Atacamit, $CuCl_2 \cdot 3\,CuO \cdot 4\,H_2O$. (Es kommen wahrscheinlich auch weniger hydratisierte Formen vor.) Chile, Peru. Der Name rührt von der Wüste Atacama her.

Chrysokoll, $CuSiO_3 \cdot 2\,H_2O$. Chile, Ural.

In kleinen Quantitäten scheint Kupfer sehr weit verbreitet zu sein, so in vielen Mineralwässern und Urgesteinen, sowie in den Dolomiten.[6]) In neuerer Zeit haben die interessanten Untersuchungen von Lenard und Klatt[7]) über Phosphoreszenzspektren die allgemeine Verbreitung des Kupfers im Mineralreiche bewiesen. Daraus erklärt sich das Vorkommen von Kupfer, jedenfalls in sehr geringer Menge**), in der Pflanzen- und Tierwelt. Wie die Untersuchungen von Dieulefait[6]) gezeigt haben, findet sich Kupfer in allen Pflanzen, die auf Urformationen oder dolomitischen Ablagerungen wachsen.

---

*) Vergl. Schnabel, Handbuch der Metallhüttenkunde, und Peters, Modern Copper Smelting.

**) Doch hat Frankforter[8]) einmal eine sehr beträchtliche Menge metallischen Kupfers im Holze eines Eichenbaums gefunden. Wahrscheinlich können die Pflanzen Kupfersalze dauernd resorbieren, wenn nur die in den Säften herrschende Konzentration zu jeder Zeit genügend klein ist. Vergl. Tschirch.[10])

Wegen seines Vorkommens in den Getreidearten enthält das Brot durchschnittlich 0,0015—0,0044 g Cu pro Kilogramm. Kartoffeln enthalten 0,0018 g, Kakao 0,012—0,029 g pro Kilogramm. Es ist berechnet worden, daß wir mit der Nahrung täglich ungefähr 1 mg Kupfer einnehmen.[9])

Es ist deshalb nicht überraschend, daß kleine Kupfermengen in verschiedenen Organen des menschlichen Körpers gefunden werden.[11])

Einen interessanten Fall des natürlichen Vorkommens einer Kupferverbindung im tierischen Organismus bildet das Turacin ($C_{82}H_{81}Cu_2N_9O_{32}$), welches in den Flügelfedern der Turakos gefunden wird.[12]) Bekanntlich spielt auch das kupferhaltige Hämocyanin dieselbe Rolle im Blute der Mollusken, welche das eisenhaltige Hämoglobin im roten Blute spielt.

Lösungen von Kupfersalzen können auf höhere Tiere toxisch einwirken. Die toxische Wirkung ist paralysierend und atmungshemmend. In die Blutbahn unmittelbar eingeführt durch subkutane oder intravenöse Injektion, wirken sie intensiver, als wenn sie vom Magen oder Darm aus resorbiert werden. Wahrscheinlich können höhere Tiere täglich kleine Mengen von Cuprisalzen mit Genußmitteln ohne Schaden einnehmen.

Die Farbe der grünen Gemüse, insbesondere der Erbsen, wird vielfach durch Zusatz kleiner Mengen von Kupfersalzen verbessert und haltbarer gemacht. Wahrscheinlich bilden sich dabei Kupferverbindungen von Chlorophyllderivaten.[12a]) Durch größeren Gebrauch solcher Konserven kann nach Lehmann[13]) die tägliche Einnahme von Kupfer bis auf 300 mg steigen. Nach demselben soll aber weniger als 120 mg pro Tag nicht schädlich sein.

Cuprisalze werden vielfach in dem Kartoffel- und Weinbau als Mittel gegen Pilze verwendet. Man benutzt zu diesem Zweck kolloidale Aufschwemmungen von Cuprihydroxyd oder basischem Carbonat (z. B. ein Gemisch von $CuSO_4$-Lösung und Kalkhydrat). Diese kolloidalen Aufschwemmungen kleben den Blättern gut an und wirken durch ihre kleine $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration auf die grünen Pflanzen selbst nicht toxisch ein. Über die toxische Wirkung der Cuprisalze auf Pflanzen sei auf die Arbeiten von Heald[124]) und Kahlenberg und Tree[125]) hingewiesen. Das Verhalten von Bakterien gegen Cuprisalze ist von Paul und Krönig[126]) studiert worden, während Loeb[127]) die toxische Wirkung des Cupriions auf die Eier des Fundulus untersucht hat.

Darstellung des Kupfers.[14])

A. Nichtelektrische Methoden. Bei der Verhüttung der sulfidischen Erze (Gemische von Chalkopyrit und Pyrit) haben sich zwei prinzipielle Arbeitsweisen entwickelt, nämlich der deutsche (oder schwedische) Prozeß des Verschmelzens mit Koks oder Holzkohle in Gebläseöfen (Schachtöfen), und der englische Prozeß des Schmelzens in Flammöfen ohne Zusatz von Brennstoffen. In der modernen Praxis werden diese beiden Methoden vielfach vereinigt, was besonders für die hohe Entwickelung des Schachtofenprozesses in Amerika gilt.

Bei allen Prozessen ist der erste Schritt das Rösten der Erze. Hierbei werden As und Sb teils als Oxyde oder Sulfide verflüchtigt, teils in nichtflüchtige Arsenate und Antimonate übergeführt. Viel Schwefel wird entfernt, aber bei weitem nicht aller. Das Resultat des Röstens ist ein Gemisch von Oxyden, Sulfaten und nichtzersetzten Sulfiden. Im Schachtofenprozeß wird das Rösten so geleitet, daß genug Schwefel zurückbleibt, um bei dem späteren

Verschmelzen mit Kohle alles Cu als Cu_2S, und einen Teil des Eisens als FeS zu binden.

Bei dem Schachtofenprozeß wird das Röstgut in Schachtöfen mit eingepreßter Luft und reduzierenden Zusätzen (Holzkohle, Koks) verschmolzen. Das Hauptresultat dieses ersten Verschmelzens ist eigentlich nur eine Erzkonzentrierung, indem die Gangarten und ein Teil des Eisens (nach erfolgter Reduktion zu FeO) als leichtflüssige Silicate entfernt werden. Das Kupfer kommt hier als Cu_2S vor, während der übrigbleibende S, insofern er nicht verflüchtigt wird, sich mit Fe zu FeS verbindet. Das geschmolzene Gemisch von Cu_2S und FeS heißt Stein oder Kupferstein („Matte"). Es bildet eine schwerere Flüssigkeitsschicht unter der oberen leichten Silikatschmelzlösung („Schlacke"), mit der es nicht oder wenig mischbar ist.

Im Gegensatz zu dem Flammofenprozeß wirkt im Schachtofen hauptsächlich CO (oder C) als Reduktor, während der Schwefel nur eine untergeordnete Rolle als reduzierendes Agens spielt, d. h. es wird wenig S als SO_2 entfernt. Es scheint aber, daß in der amerikanischen Ausführung des Schachtofenprozesses die Reaktionen des englischen Flammofenprozesses vielfach in Betracht kommen.

Bei dem eigentlichen Schachtofenprozesse handelt es sich um eine ganze Reihe von aufeinanderfolgenden oxydierenden Rösten und reduzierenden Schmelzen („Steinkonzentrieren"). Durch Oxydation zu Fe_2O_3, nachherige Reduktion zu FeO, und Verschlackung als Ferrosilicat, wird das Eisen mehr und mehr entfernt, während solange noch FeS vorhanden ist, d. h. solange noch mehr Schwefel vorhanden ist als zur Bildung von Cu_2S ausreicht, keine Verschlackung des Cu erfolgen kann. Denn im Reduktionsstadium werden etwa vorhandene Kupferoxyde oder Silicate unter Mitwirkung von Kohle und Kieselsäure durch FeS in das in der flüssigen Schlacke wenig lösliche Cu_2S übergeführt. Das beschriebene Steinkonzentrieren wird jetzt meist in Flammöfen ausgeführt, da dadurch reinere Steine erhalten werden. Selbst das schließliche Verschmelzen des gerösteten und konzentrierten Steins auf „Schwarzkupfer" (enthaltend 70—99 Proz. Cu) findet jetzt oft in Flammöfen statt.

Im Flammofenprozeß wird das Verschmelzen der gerösteten Erze auf Stein oder Rohkupfer in Flammöfen ausgeführt. Der Brennstoff liefert jetzt die nötige Wärme, wirkt aber nicht oder nur nebensächlich reduzierend. Die Reduktion erfolgt hauptsächlich vermittelst Reaktionen zwischen den Sulfiden und Oxyden (oder Sulfaten), wobei SO_2 gebildet wird. Der gebundene Schwefel läßt sich hier als der Hauptreduktor ansehen. Da also viel S als SO_2 entfernt wird, liefert das Flammofenschmelzen viel konzentriertere Steine als das Schachtofenschmelzen. Die Verschlackung des FeO wird durch das SiO_2 der Ausfütterung des Herdes bewirkt.

Durch Regulieren des Luftzutrittes usw. können im Flammofen die Erze oder Steine einer Reihe von aufeinanderfolgenden Oxydationen und Reduktionen unterworfen werden, wobei allmählich der S wegoxydiert, und das Fe als Silicat verschlackt wird. Es kommt, wie bei dem Schachtofenprozeß, auf die größere Affinität des Kupfers für Schwefel, des Eisens für Sauerstoff, an.

Konverterprozeß (Kupferbessemerisierung). Dieser Prozeß bildet eigentlich eine Methode, um Rohstein zu konzentrieren, oder Konzentrierstein auf Rohkupfer zu verschmelzen. Der Stein wird zuerst in Schachtöfen geschmolzen, dann in birnenförmige, zylindrische oder sphärische Gefäße nach

Art eines Bessemerkonverters eingegossen, und mit radial eingeführter Preßluft verblasen. Die nötige Wärme, um die Masse flüssig zu erhalten, liefern die Oxydationsreaktionen selbst. Das Ferrooxyd wird durch die Kieselsäure des Konverterfutters verschlackt.

Das Kupferbessemerisieren wird jetzt viel benutzt, da auf diese Weise As und Sb sehr weitgehend entfernt werden können.

Pyritisches Schmelzen.[15]) Dieser Schachtofenprozeß hat sich in den letzten Jahren entwickelt (Vereinigte Staaten, Australien). Die Erze werden nicht vorher, sondern im oberen Teil des Schachtofens selbst geröstet, zu welchem Zwecke eine oxydierende Atmosphäre in diesem Teile des Gebläseofens vorhanden sein muß. Durch diese Methode spart man an Brennstoff, da die Oxydationswärme des Schwefels und des Eisens zur Schmelzung der Schlacke und des Steins beiträgt. Wegen der Oxydation des Schwefels und der damit verbundenen Oxydation und Verschlackung des Eisens bekommt man viel kupferreichere Steine.

Raffinieren des Cu auf trockenem Wege. Das reinste Cu (für elektrische Zwecke) wird am besten auf elektrolytischem Wege erhalten. Diese Methode wird auch speziell dann verwendet, wenn das Rohkupfer gewinnbare Mengen von Au oder Ag enthält, da bei der elektrolytischen Methode die Edelmetalle leicht entfernt werden können.

Die jetzt übliche Methode der Kupferraffination auf feuerflüssigem Wege besteht aus einem im Flammofen ausgeführten oxydierenden Schmelzen, wobei die Verunreinigungen oxydiert, und dann verflüchtigt oder verschlackt werden. Diese Oxydation wird hauptsächlich durch das gebildete Cu_2O bewirkt, welches sich zu einem gewissen Grade in geschmolzenem Kupfer löst. Das Cu_2O reagiert ebenfalls mit noch vorhandenem Cu_2S, wobei SO_2 entwickelt wird. Nach dieser Operation wird das geschmolzene Kupfer mit einer Stange aus frischem Holz gepolt, wobei die entweichenden Gase des sich zersetzenden Holzes das gelöste SO_2 entfernen und einen Teil des überschüssigen Cu_2O reduzieren. Schließlich wird das Cu unter einer Schicht von Holzkohle oder Anthrazit nochmals gepolt, bis das gelöste Cu_2O auf eine minimale Menge reduziert wird. Es muß das Cu_2O sehr weitgehend entfernt werden, da sonst die Weichheit und Zähigkeit des Kupfers beeinträchtigt werden, doch muß auch ein „Überpolen“ vermieden werden, da, wie Hampe gezeigt hat, eine Reduktion von gewissen, an sich nicht nachteiligen Salzen (Antimonaten und Arsenaten) zu schädlichen Metallen eintritt, wenn der Reduktionsprozeß zu weit getrieben wird.

Verschmelzen von nichtsulfidischen Erzen. Das Verschmelzen von Oxyd oder Carbonat auf Rohkupfer führt man mit Koks in Schachtöfen aus. Im Falle des gediegenen Kupfers kommt es hauptsächlich auf das Verschlacken der vorhandenen Gangarten an, wozu Flammöfen verwendet werden.

Nasse Methoden. Diese Methoden benutzt man, wenn die Erze zu arm an Cu sind, um eine Verarbeitung auf trockenem Wege rentabel zu machen. Auch werden sie im Falle von Hüttenprodukten, welche Au und Ag enthalten, verwendet. Bei der Verarbeitung von Erzen, welche das Cu als Oxyd oder Carbonat enthalten, werden als Lösungsmittel Lösungen von H_2SO_4, HCl oder $FeCl_2$ benutzt. Bei dem Prozesse von Hunt und Douglas[16]) bedient man sich einer $Fe^{\cdot\cdot}$- und Cl'-haltigen Lauge, gewöhnlich einer gemischten Lösung von $FeSO_4$ und NaCl. Das Ferroion wird oxydiert und

als Ferrihydroxyd ausgefällt, während gleichzeitig Cupri- zu Cuproion entladen wird. Es handelt sich hier um das Ionengleichgewicht:

$$Cu^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot},$$

welches wegen der Schwerlöslichkeit des Ferrihydroxyds und des weitgehenden Aufbrauchs der Cuproionen zur Bildung von komplexen Anionen immer von links nach rechts wiederhergestellt wird, wobei Kupfer in Lösung geht und Eisen ausgeschieden wird. Die Reaktion läßt sich in die folgende Reihe von Einzelreaktionen (gestörten Ionengleichgewichten) auflösen:

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2\,OH'$$
$$Cu^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' \longrightarrow Fe(OH)_3$$
$$Cu^{\cdot} + 2Cl' \longrightarrow [CuCl_2]' \text{ oder dergleichen.}$$

Die gebildeten $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen werden aber nicht sämtlich zu Cuproionen entladen, so daß sich das Kupfer in der Lauge sowohl im Cupri- wie Cuprozustande befindet. Dies ist eine Folge der Zwangsbedingungen des Systems, denn die Reaktion erfolgt nur Schritt für Schritt mit der Ausfällung der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen als $Fe(OH)_3$. Es müssen nun $Cu^{\cdot\cdot}$- und OH'-Ionen gleichzeitig im Verhältnis 1:2 entstehen, z. B. $3\,Cu^{\cdot\cdot}$ und $6\,OH'$. Die $6\,OH'$ werden mit $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ausgefällt. Um die $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ aus $2\,Fe^{\cdot\cdot}$ zu bilden, braucht man 2 positive Ionenladungen, welche durch die Umladung von $2\,Cu^{\cdot\cdot}$ zu $2\,Cu^{\cdot}$ geliefert werden. Von den gebildeten $3\,Cu^{\cdot\cdot}$ werden deshalb nur 2 zu Cuproionen umgeladen, während 1 im Cuprizustande verbleibt. Diese Bedingungen lassen sich durch die stöchiometrische Gleichung

$$3\,Cu(OH)_2 + 2\,Fe^{\cdot\cdot} = 2\,Fe(OH)_3 + Cu^{\cdot\cdot} + 2\,Cu^{\cdot}$$

ausdrücken.

Aus der Lauge wird das Kupfer durch Eisen ausgeschieden, wobei die notwendigen Ferroionen wieder gebildet werden. Der Prozeß besitzt jedoch verschiedene Nachteile, wie z. B. atmosphärische Oxydation der Extraktionslauge, Verstopfung der Filtriervorrichtungen usw.

Nach einer modifizierten Art des Prozesses von Hunt und Douglas wird das Erz mit verdünnter H_2SO_4-Lösung ausgelaugt, die Lauge mit $FeCl_2$ oder $CaCl_2$ versetzt (wobei im letzteren Falle der Niederschlag von $CaSO_4$ abfiltriert wird) und mit SO_2 behandelt. Die Schwefligsäure reduziert die $Cu^{\cdot\cdot}$- zu $Cu^{\cdot}$-Ionen, welche als Cuprochlorid ausgefällt werden, da in diesem Falle keine überschüssigen Cl-Ionen vorhanden sind, um das Cuprochlorid in lösliches Komplexsalz überzuführen. Die Hauptreaktion ist

$$SO_3'' + 2\,OH' + 2\,Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow SO_4'' + 2\,Cu^{\cdot} + H_2O.$$

Das CuCl wird mit Kalkmilch behandelt, wodurch Cu_2O entsteht und $CaCl_2$ regeneriert wird; oder das Cu wird mit Eisen ausgeschieden.

Hat man mit $CuSO_4$-haltigen Grubenwässern, den sogenannten „Zementwässern", zu tun, so wird das Cu durch Fe ausgefällt.

Bei der Behandlung von Erzen, welche Cu_2S enthalten, verfährt man nach den folgenden Methoden:

a) Überführung in $CuSO_4$. Diese Überführung bewirkt man durch verschiedenartige Verwitterungs- und Röstprozesse. Kupferhaltige Marcasite liefern beim Verwittern Ferrisulfat und H_2SO_4, wodurch das Cu_2S gelöst wird.

b) Überführung in Oxyd. Ausgeführt durch Totröstung der zerkleinerten Erze in Flammöfen.

c) Überführung in Chlorid. Auf nassem Wege läßt sich diese Überführung durch Behandeln mit $FeCl_3$-Lösung bewerkstelligen (Dötsch Prozeß, Rio Tinto). Die Reaktionsgleichung ist:

$$Cu_2S + 2\,FeCl_3 = 2\,FeCl_2 + 2\,CuCl + S.$$

Das CuCl bleibt als Komplexsalz gelöst. Die Reaktion läßt sich in die folgenden Einzelreaktionen auflösen:

$$Cu_2S \longrightarrow 2\,Cu^{\cdot} + S''$$
$$S'' + 2\,Fe^{\cdots} \longrightarrow S + 2\,Fe^{\cdot\cdot}$$
$$Cu^{\cdot} + 2\,Cl' \longrightarrow [CuCl_2]' \text{ (oder dergleichen).}$$

Die „Chlorierung" auf trockenem Wege findet in Europa eine ausgedehnte Anwendung auf die Kiesabbrände der Schwefelsäuredarstellung, welche 3—8 Proz. Cu enthalten. Der Prozeß besteht aus einem unter Zusatz von NaCl oder Abraumsalzen in Flammöfen ausgeführten „chlorierenden" Rösten, wobei $CuCl_2$ gebildet wird. Das Röstgut wird mit Wasser ausgelaugt, und das Cu mit Fe ausgefällt.

In neuerer Zeit sind verschiedene Prozesse versucht oder vorgeschlagen worden, wobei oxydische oder totgeröstete Erze vermittelst Schwefligsäurelösung ausgelaugt werden sollen. Die Lösung enthält das Kupfer wohl zum Teil als komplexe Cuprosulfitanionen und entsprechende Komplexsalze. Nach dem Prozeß von Neill[17]) wird die schwefligsaure Lösung gekocht, wobei das rote Cupricuprosulfit von Chevreul, $Cu\,(CuSO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$, ausfällt, das in einem Flammofen auf Cu verschmolzen wird.

Nach einem Vorschlag von Gin[18]) wird die stark schwefligsaure Lösung, welche das Cu wohl hauptsächlich als komplexes Cupricuprosulfit enthält, in einem kupfernen Kessel unter Druck auf 180° erhitzt, wodurch das komplexe Salz nach der Gleichung $Cu(CuSO_3)_2 = 2\,Cu + CuSO_4 + SO_2$ zerfällt. Das in Lösung bleibende $CuSO_4$ soll auf $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ oder Zementkupfer verarbeitet werden.

Dem Prozeß von Gin sehr ähnlich ist derjenige von van Arsdale.[19])

B. Elektrische Methoden.

1. Elektrolytische Extraktionsmethoden. Bei diesen Methoden handelt es sich nicht, wie bei der elektrolytischen Kupferraffination, hauptsächlich um eine Überführung des Kupfers von der schon ziemlich reinen Kupferanode zur Kathode, sondern um die Zersetzung einer kupferhaltigen Lauge, wobei Arbeit (wegen der Polarisationsspannung) gegen die Kräfte der chemischen Affinität geleistet werden muß. Bis jetzt scheinen solche Prozesse wenig Erfolg erzielt zu haben. Bei dem Marcheseprozeß (1882)[20]) wollte man Kupfer unmittelbar aus Kupferstein gewinnen. Die Zersetzung des Steins und die Abscheidung des Kupfers sollten gleichzeitig im selben Bade stattfinden, indem man gegossene Kupfersteinanoden und Kupferkathoden benutzte. Die Elektrolytflüssigkeit war eine durch Extraktion des Cu-reichsten Steins mit H_2SO_4 erhaltene Lauge. Nach der Untersuchung von Egli[21]) finden an der Anode die folgenden elektrochemischen Reaktionen statt:

$$Cu_2S + SO_4'' = CuSO_4 + CuS$$
$$CuS + SO_4'' = CuSO_4 + S.$$

Die Kupfersteinanoden haben aber solche Betriebsstörungen bewirkt, daß man den Prozeß bald aufgeben mußte. In dem Verfahren von Siemens & Halske (1886)[22]) wurde von der gleichzeitigen Lösung und Abscheidung im selben

Bade ganz abgesehen. Die fein gemahlenen, gerösteten Erze werden mit saurer Ferrisulfatlösung ausgelaugt, wodurch Cu als Cupriion in Lösung geht, während Ferri- zu Ferroion reduziert wird. Die Elektrolyse findet in einem zweiten Gefäß statt, welches durch Diaphragma in Kathoden- und Anodenraum geteilt wird. An den Kathoden scheidet sich Kupfer ab, während an der Kohlenanode Ferro- zu Ferriion oxydiert wird. Durch die letzte Reaktion wird die Auslaugeflüssigkeit regeneriert, wobei das Ferro-Ferrigemisch gleichzeitig als Depolarisator wirkt. Auch dieser Prozeß hat solche Übelstände gezeigt, daß er nicht mehr im Betrieb steht.[23]) Bei dem Verfahren von Höpfner (1888)[24]) wird das Erz mit einer Lösung von $CuCl_2 + CaCl_2$ (oder NaCl) ausgelaugt. Das Cupriion der Lauge oxydiert das Schwefelion des Cuprosulfids zu freiem S, wobei es zu Cuproion reduziert wird, welches sich dann in der Cl′-reichen Lauge zu gelöstem komplexen Cuprochloridanion verbindet. Die Reaktion erklärt sich durch die folgende Reihe von gestörten Ionengleichgewichten:

$$Cu_2S \longrightarrow 2\,Cu^{\cdot} + S''$$
$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + S'' \longrightarrow 2\,Cu^{\cdot} + S$$
$$Cu^{\cdot} + Cl' \longrightarrow CuCl$$
$$CuCl + Cl' \longrightarrow (CuCl_2)'$$, oder dergleichen.

Das Elektrolysiergefäß wird durch Diaphragma geteilt. An der Kupferblechkathode wird metallisches Cu abgeschieden, an der Kohlenanode wirkt das Cuprochlorid depolarisierend, wodurch die Extraktionslauge regeneriert, und eine Chlorpolarisation vermieden wird. Die von den Kathoden kommende Lauge wird beinahe Cu-frei, während die von den Anoden kommende jetzt Cuprichlorid enthält. Sie ist zur erneuten Extraktion der Erze wieder bereit.

Dieses Verfahren scheint jetzt nur zu Papenburg im Betrieb zu sein[25]), hauptsächlich in Verbindung mit der elektrolytischen Trennung von Kupfer und Nickel. Die zweckmäßigsten Bedingungen für die elektrolytische Cu-Abscheidung aus der Höpfnerschen Cuprochloridlauge haben Coehn und Lenz[26]) untersucht.

Im Jahre 1903 ist zu Dorchester (Canadien) von Carmichael[27]) ein Verfahren im Großbetrieb versucht worden. Das geröstete Erz wird noch heiß in großen verbleiten Gefäßen mit 5prozentiger Schwefelsäurelösung ausgelaugt, die Flüssigkeit, welche 2,5 Proz. Cu und noch freie Säure enthält, mit Anoden von Blei und Kathoden von eingefetteter Graphitkohle elektrolysiert. Sobald der Kupfergehalt des Elektrolyten auf 1 Proz. herabgesunken ist, wird die Flüssigkeit, welche nun den ursprünglichen Säuregehalt besitzt, wieder zum Auslaugen benutzt. Während der Elektrolyse wird SO_2 eingeblasen, wobei der Elektrolyt bewegt, und eine Sauerstoffpolarisation vermieden wird.

In Sudbury in Canada kommen sulfidische Erze vor, welche Cu und Ni enthalten. Nach dem Verarbeiten auf Metall (welches teils in den Vereinigten Staaten, teils in Canada geschieht) wird nach dem Verfahren von D. H. Browne[28]) die Cu-Ni-Legierung mit Chlorgas und ein wenig HCl in Chloride verwandelt und diese Chloridlauge zwischen Cu-Ni-Anoden und Cu-Kathoden elektrolysiert, wobei der Hauptteil des Cu abgeschieden wird.

Nach der auf chemische Weise bewirkten Entfernung des noch gelösten Cu und des Fe, wird das Ni mit Ni-Kathoden und Graphitanoden herauselektrolysiert. Das in diesem Stadium entstehende Chlor benutzt man zur „Chlorierung" einer neuen Menge Cu-Ni-Legierung.

2. Elektrolytische Kupferraffination.[29]) Zu diesem Zwecke werden Anoden aus schon ziemlich reinem Kupfer mit nur geringen Mengen von Ag, Au, Sb, As, Fe usw. benutzt und das reine Kupfer auf Kupferkathoden elektrolytisch abgeschieden. Als Elektrolyten verwendet man eine Lösung, welche 12—20 Proz. kristallisiertes Kupfersulfat und 4—10 Proz. freie Schwefelsäure enthält. Die Edelmetalle gehen in den sogenannten Anodenschlamm, die Verunreinigungen teils in den Schlamm, teils in die Lösung über.

Die Elektrolyse braucht nur eine geringe Spannung, denn es kommt, wie schon gesagt, hauptsächlich auf eine Überführung des metallischen Kupfers von der Anode an die Kathode an. Zum größten Teil gleichen sich deshalb die anodischen und kathodischen Potentialsprünge aus, so daß das Bad ohne bedeutende Polarisation arbeitet. Ein Teil der wirklich benutzten Badspannung fällt jedoch auf eine Polarisation, die von den durch den Strom bewirkten Konzentrationsänderungen an den Elektroden herrührt[30]), der übrige Teil kommt dem Potentialgefälle im Elektrolyten zugute. Dieser letztere Teil hängt ersichtlich von der Leitfähigkeit der Badflüssigkeit, der Größe und Entfernung der Elektroden und der benutzten Stromstärke ab. Er wird deshalb, caeteris paribus, bei steigender Temperatur abnehmen. Um einen reinen und festhaftenden Kupferniederschlag zu erhalten, verwendet man eine verhältnismäßig kleine Stromdichte, 0,0043—0,0484 Amp./qcm.

Wissenschaftliche Grundlagen des Verfahrens. Mechanismus der Elektrolyse von $CuSO_4$-Lösungen. Betrachten wir zuerst den Fall, daß absolut reine Kupferanoden vorliegen. Für die elektrochemische Theorie des Prozesses kommt es dann hauptsächlich auf die Elektrodenvorgänge an, welche bei der Elektrolyse von $CuSO_4$-Lösungen zwischen Kupferelektroden auftreten. Die Aufklärung dieser Verhältnisse verdankt man einer ganzen Reihe von Arbeiten, insbesondere denjenigen von Foerster und seinen Schülern[31]), Bodländer[32]), Luther[33]), Abel[34]), Bose[35]), Heiberg[36]), Wohlwill.[37])

Wir wollen zuerst die Kathodenvorgänge erörtern. Es sind hier die folgenden drei elektrochemischen Vorgänge möglich:

$$1.\ Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot} + \oplus,$$
$$2.\ Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu + \oplus,$$
$$3.\ Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu + 2\oplus.$$

Die Bildung der Cuproionen wird durch das chemische Gleichgewicht

$$2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$$

begrenzt. Ist dieses Gleichgewicht erfüllt, so verlangen die drei Vorgänge 1., 2. und 3. dasselbe Entladungspotential und finden deshalb, wenigstens insofern man nicht „passive“ Widerstände in Betracht zu ziehen hat, mit gleicher Leichtigkeit statt. Am Anfang der Elektrolyse wird aber, wegen der Abwesenheit der $Cu^{\cdot}$-Ionen, der Vorgang 1. am leichtesten erfolgen. Je höher die Konzentration der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen ist, desto höher kann die $Cu^{\cdot}$-Konzentration steigen, bevor das Gleichgewicht erreicht wird. Erhöhung der Temperatur begünstigt auch in hohem Maße die Bildung der $Cu^{\cdot}$-Ionen, da das Gleichgewicht $2\,Cu^{\cdot} \leftrightarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ sich durch Temperaturzunahme sehr zugunsten der linken Seite verschiebt. Man kann dies leicht durch Erhitzen einer $CuSO_4$-Lösung mit fein verteiltem Kupfer demonstrieren, indem aus der abfiltrierten

und abgekühlten Lösung metallisches Kupfer in glänzenden Kriställchen auskristallisiert. Es gibt nun zwei Hauptursachen, welche die Konzentration der $Cu^{\cdot}$-Ionen stetig vermindern und so die Erreichung des Gleichgewichts verhindern können. Diese sind, erstens, Oxydation durch gelösten Sauerstoff und, zweitens, Hydrolyse des gebildeten Cuprosalzes, d. h. der Vorgang

$$Cu^{\cdot} + OH' \rightleftarrows CuOH.$$

Ist die Stromdichte genügend klein, um Zeit für das Stattfinden dieser Vorgänge zu lassen, so kann es geschehen, daß die Gleichgewichtskonzentration der $Cu^{\cdot}$-Ionen nicht erreicht wird, und daß deshalb nur der Vorgang 1 zustande kommt.

Um die Hydrolyse des Cuprosulfats und die Bildung von festem Cuprooxyd zu verhindern, ist es deshalb nötig, die Flüssigkeit genügend sauer zu halten, d. h. die OH'-Konzentration durch das Vorhandensein von $H^{\cdot}$-Ionen genügend herabzudrücken.

Aus dem Gesagten lassen sich für die kathodische Bildung von Cuproionen, d. h. für das Vorherrschen des elektrochemischen Kathodenvorgangs 1, die folgenden Bedingungen aufstellen:

1. Höhere Temperatur,
2. große $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration,
3. kleine Stromdichte,
4. Oxydation durch gelösten Sauerstoff,
5. kleine $H^{\cdot}$-Konzentration.

Die Bedingungen 4 und 5 haben das Gemeinsame, daß sie nicht die aktuelle Konzentration der $Cu^{\cdot}$-Ionen in der Lösung, sondern vielmehr das Stattfinden der elektrochemischen Reaktion: $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot} + \oplus$, durch Wegnahme der $Cu^{\cdot}$-Ionen begünstigen. Die Bedingungen 1 und 2 sind dagegen derart, daß durch ihre Geltung die dem chemischen Gleichgewicht:

$$2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu,$$

entsprechende $Cu^{\cdot}$-Konzentration vergrößert wird. Die Bedingung 3 wirkt zum Teil dadurch, daß sie genügende Zeit für Oxydation und Hydrolyse erlaubt, zum Teil dadurch, daß bei ihrer Geltung eine größere $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration an der Kathode erhalten wird.

Unter geeigneten Umständen kann deshalb der Übertritt der positiven Elektrizität an die Kathode (oder, nach modernen Anschauungen, der Eintritt von negativen Elektronen in die Lösung) fast ausschließlich durch Entladung der Cupri- zu Cuproionen erfolgen. Sind dabei genügend $H^{\cdot}$-Ionen vorhanden, um die OH'-Konzentration auf einen kleinen Wert herabzudrücken, so wird auf die Kathode entweder gar nichts oder eine verhältnismäßig geringe Menge Cu abgeschieden. Bei Abwesenheit von freier Säure entsteht eine Abscheidung von rotem Cuprooxyd. Diese Verhältnisse lassen sich durch die folgenden, aus der Arbeit von Foerster und Seidel[31]) entnommenen Resultate übersehen. Die Versuchstemperatur war 100°. Unter der Rubrik „Cu ber.“ ist die der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge entsprechende Kupfermenge angegeben, unter der Annahme, daß nur der elektrochemische Vorgang $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu + 2\oplus$ stattfände.

Einfluß der $CuSO_4$-Konzentration.

$CuSO_4$-Normalität	H_2SO_4-Normalität	Stromdichte (Amp./qcm)	Cu_2O	Cu	Cu (ber.)
0,05	1,0	0,00135	—	0,121	0,2272
0,25	1,0	0,00135	—	0,083	0,2248
2,00	1,0	0,00135	—	0,0086	0,2488

Einfluß der H_2SO_4-Konzentration.

$CuSO_4$-Normalität	H_2SO_4-Normalität	Stromdichte (Amp./qcm)	Cu_2O	Cu	Cu (ber.)
0,25	0	0,135	0,368	—	0,2221
0,25	0,01	0,135	0,413	Spur	0,2341
0,25	0,025	0,135	0,061	Spur	0,1919
0,25	0,1	0,135	—	0,071	0,2213
0,25	1,0	0,135	—	0,083	0,2248

Da nun eine Mitausfällung von Cu_2O an der Kathode einen ungleichmäßigen, brüchigen und unreinen Cu-Niederschlag ergeben würde, so muß man bei der Kupferraffination die Lösung genügend sauer halten und eine übermäßige Anreicherung des Elektrolyten an $CuSO_4$ vermeiden. Man darf auch nicht eine zu kleine Stromdichte oder eine zu hohe Temperatur anwenden (meistens wird eine Temperatur von 40^0—50^0 benutzt). Die eben erörterten Verhältnisse sind auch von großem Belang für die Theorie des Kupfervoltameters.

Wird eine zu hohe Stromdichte benutzt, so kann die kathodische Abscheidung wieder Cu_2O-haltig werden, was Foerster und Seidel auf eine wegen H_2-Entwicklung an der Kathode erhöhte OH'-Konzentration zurückführen.

Eine zu hohe Stromdichte kann auch zu einer staubartigen, dunkelgefärbten Cu-Abscheidung Anlaß geben, unabhängig davon, ob die Lösung neutral oder sauer ist. Je konzentrierter die Lösung ist, eine desto höhere Stromdichte darf man benutzen, ohne diese staubartige Abscheidung zu bekommen. Sie hängt wahrscheinlich mit einer Verarmung der Kathodenschicht an Kupferionen zusammen. Nach v. Hübl beruht diese Erscheinung auf der Entstehung einer Kupferwasserstoffverbindung, während Foerster und Seidel sie auf eine schnelle Auskristallisation von sehr fein verteiltem Kupfer zurückführen, wobei vielleicht eine Okklusion von H_2 in Betracht zu ziehen wäre. Durch genügende Bewegung des Elektrolyten läßt sie sich vermeiden.

Es scheint, daß alle Umstände, welche eine große Verarmung der Kathodenschicht an Kupferionen herbeiführen, wie Benutzung von sehr verdünnten Lösungen und hoher Stromdichte oder von horizontalen nach oben liegenden Kathoden (wobei die Kathodenflüssigkeit möglichst unbewegt bleibt) zu einer schwarzen Abscheidung Anlaß geben können. Über diese interessante Erscheinung liegen Arbeiten von Ullmann[38]) und Sand[39]) vor.

Unter Umständen, welche die Bildung von $Cu^{\cdot}$-Ionen begünstigen, wie kleinere Stromdichte, höhere Temperatur usw. kann es geschehen, daß das niedergeschlagene Cu keine gleichmäßige festhaftende Ausscheidung bildet, sondern aus deutlich abgegrenzten und manchmal wohl ausgebildeten Kristallen (Okta-

edern) besteht. In diesem Falle liegt die Annahme nahe (Foerster und Seidel), daß die Cu-Abscheidung, wenigstens zum Teil, sekundär nach der Gleichung $2 Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ erfolgt. Solch eine Erscheinung wäre nur durch eine über das Gleichgewicht hinausschießende Anreicherung der Kathodenflüssigkeit an $Cu^{\cdot}$-Ionen zu erklären. Diese Anreicherung wäre vielleicht auf eine Überführung von $Cu^{\cdot}$-Ionen von der Anodenflüssigkeit oder auf das Mitspielen von relativen Geschwindigkeiten bei den Kathodenvorgängen zurückzuführen.

Die an der Kupferanode sich abspielenden Vorgänge lassen sich auf ganz ähnliche Weise aufklären. Es können hier die drei elektrochemischen Vorgänge stattfinden:

$$1.\ Cu + \oplus = Cu^{\cdot},$$
$$2.\ Cu + 2\oplus = Cu^{\cdot\cdot},$$
$$3.\ Cu^{\cdot} + \oplus = Cu^{\cdot\cdot}.$$

Es wird derjenige Vorgang am leichtesten stattfinden, d. h. mit dem kleinsten Aufwand an freier (elektrischer) Energie verbunden sein, welcher imstande ist, das Gleichgewicht $2 Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ herzustellen. Da nun anfänglich keine $Cu^{\cdot}$-Ionen vorhanden sind, so wird zuerst Vorgang 1 bevorzugt. Ist die $Cu^{\cdot}$-Konzentration eben größer als diejenige geworden, welche der gerade herrschenden $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration entspricht, so wird Vorgang 3 leichter als 1 stattfinden, wodurch sofort Regulierung eintritt. Beim Gleichgewicht sind die den drei Vorgängen entsprechenden Anodenspannungen alle gleich geworden. Dann gehen die genannten drei Vorgänge derart vor sich, daß das Gleichgewicht erhalten bleibt. Dieses Gleichgewicht entspricht nun der $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration in der Anodenschicht, und diese ist immer größer als diejenige, welche in der Masse der Flüssigkeit herrscht. Dadurch kommt es zustande, daß die von der unmittelbaren Nähe der Anode diffundierende oder abfließende Lösung, sobald sie sich mit der Hauptmenge mischt, übersättigt an $Cu^{\cdot}$-Ionen wird, wodurch nach der Reaktion $2 Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ das Gleichgewicht durch Auskristallisieren von Kupfer wieder hergestellt wird. Auf diese Weise läßt sich die von Wohlwill, Foerster und Seidel u. a. beobachtete anodische Abscheidung von fein verteiltem kristallinischem Kupfer erklären. Dieses auskristallisierte Kupfer befindet sich auch im Anodenschlamm.

Wir sind nun imstande, eine bei der Kupferraffination sehr wichtige Erscheinung, nämlich die fortwährende Verarmung der Badflüssigkeit an $H^{\cdot}$-Ionen, und ihre Anreicherung an Cupriionen, zu verstehen. Bekanntlich hat Kiliani seinerzeit diese Vorgänge auf eine Abstumpfung der freien Schwefelsäure durch das von der Anode abfallende Cuprooxyd zurückgeführt. Nach den Beobachtungen und Ausführungen von Wohlwill ist die Erscheinung zum großen Teil verursacht durch die (bei Vorhandensein von gelöstem Sauerstoff) stattfindende Auflösung des fein verteilten abgeschiedenen Kupfers in der sauren Flüssigkeit. Obwohl diese Reaktion sicherlich in geringerem oder größerem Grade stattfinden wird, so muß, worauf neulich Foerster und Coffetti[31]) hingewiesen haben, eine andere Reaktion hier eine große Rolle spielen, nämlich die fortwährende Oxydation der gebildeten Cuproionen, nach der Gleichung

$$2 Cu^{\cdot} + 2 H^{\cdot} + O = 2 Cu^{\cdot\cdot} + H_2O.$$

Eine Temperaturerhöhung wird natürlich die Geschwindigkeit dieser Reaktion

vergrößern. Da nun, wie wir oben gesehen haben, durch Temperaturerhöhung die Bildung von Cu·-Ionen sehr begünstigt wird, so ist es ersichtlich, daß die Stromausbeute durch eine übermäßige Temperaturerhöhung geschädigt werden kann. Die Versuche von Foerster und Seidel haben in der Tat gezeigt, daß, wenigstens bei Stromdichten von 0,003—0,01 Amp./qcm, eine Erhöhung der Temperatur über 50°—60° die Stromausbeute merklich verringern kann. Bei den höheren Stromdichten, welche in der amerikanischen Praxis üblich sind, kommen die depolarisierenden Einflüsse jedoch erst bei merklich höheren Temperaturen in Betracht, worauf Schwab und Baum[40]) hingewiesen haben.

Die vorstehenden Betrachtungen bilden eine sichere Stütze für die in Amerika ausschließlich benutzte Praxis, den Elektrolyten durch Zirkulation und Überlauf von Bad zu Bad und nicht durch Einblasen von Luft zu rühren.

Die Bedingungen, welche die mechanischen Eigenschaften des abgeschiedenen Kupfers beeinflussen, sind natürlich für die Galvanoplastik und für diejenigen Verfahren, welche außer der Raffination des Kupfers gleichzeitig die Darstellung fertiger Gegenstände im Bade bezwecken, von größter Wichtigkeit. Obwohl bei der gewöhnlichen Kupferraffination die Kathoden meistens umgeschmolzen werden, so würden doch spröde und bröcklige Kathoden, selbst wenn sie rein wären, große Unannehmlichkeiten verursachen. Über diesen Gegenstand hat v. Hübl[41]) eine wertvolle Untersuchung ausgeführt. Er hat beobachtet, daß während aus schwach oder stark sauren $CuSO_4$-Lösungen fein kristallinische, gleichmäßige und zähe (biegsame) Niederschläge erhalten werden, aus schwach basischen oder neutralen Lösungen dieselben grobkörnig und mehr oder weniger spröde ausfallen. Auch hat er dabei das bei hoher Stromdichte erhaltene staubige und dunkelgefärbte Kupfer beobachtet. Diese Resultate hängen mit der oben erörterten Bildung von Cuprosulfat eng zusammen.

Weiter stellte v. Hübl fest, daß die Härte und Festigkeit des abgeschiedenen Kupfers unabhängig von der Konzentration mit der Stromdichte zunehmen und bei 0,022—0,03 Amp./qcm am größten werden. Die Zähigkeit erreichte noch unter einer Stromdichte von 0,006 Amp./qcm ein Maximum. Später hat Foerster, der mit einer Stromdichte von 0,01 Amp./qcm und einer Lösung von 150 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und 50 g H_2SO_4 pro Liter arbeitete, den Einfluß der Temperatur untersucht. Er fand, daß, während die Festigkeit von 20° bis 60° zunimmt, die Zähigkeit merkwürdigerweise ein Maximum bei 40° aufweist. Foerster und v. Hübl weisen beide auf den höchst schädlichen Einfluß hin, welchen selbst sehr kleine Mengen von organischen Substanzen, wie z. B. Gelatine, Lacke, Benzol, Terpentinöl usw. ausüben können. Schon ein Gelatinegehalt von 0,1 Proz. bewirkt nach v. Hübl eine schmutzigbraune und sehr spröde Cu-Ausscheidung. Es ist in dieser Beziehung etwas befremdend, daß, nach Swan[42]), ein kleiner Zusatz einer Lösung von Gelatine in HNO_3 sehr günstige Resultate liefert. Es handelt sich hier aber um äußerst kleine Mengen; denn während ein Teil Gelatine auf 30 Millionen Teile Lösung schon genügt, einen glatten, hellen und elastischen Niederschlag zu erzeugen, erhält man mit größeren Mengen Gelatine harte und spröde Ausscheidungen. Die Aufklärung dieser eigenartigen Erscheinungen wäre wohl in der Kolloidchemie zu suchen.

Ein kleiner Cl′-Gehalt der Lauge soll von großer Wichtigkeit sein. Die Wirkung der Cl′-Ionen scheint eine mehrfache zu sein. Ag·-Ionen werden als AgCl gefällt und so in den Anodenschlamm übergeführt, anodisch gebil-

dete Cu·-Ionen werden gleichfalls (als CuCl) gefällt und an einer Überführung nach der Kathode verhindert (Wohlwill).

Nach Haber soll in den amerikanischen Raffinerien ein Cl'-Gehalt der Lauge von nur 0,003—0,006 Proz. das Mitausfällen von As und Sb an der Kathode wesentlich verhindern.

Doch scheint ein zu großer Cl'-Gehalt entschieden nachteilig zu sein, weil in diesem Falle das Kupfer chlorhaltig ausfällt. Er kann auch zu anderen, noch nicht aufgeklärten Betriebsstörungen, wie z. B. einer nadeligen Cu-Abscheidung, Anlaß geben.

Verhalten der Anodenbestandteile. Die in der Praxis benutzten Anoden, obwohl ziemlich rein, enthalten kleine Mengen von verschiedenen Metallen und Verbindungen und bilden auch keine homogene Masse. Die Stromlinien verteilen sich nach dem relativen Leitvermögen der verschiedenen Bestandteile, wodurch es zustande kommt, daß nicht leitende oder relativ schlecht leitende Teile durch Auflösung der umgebenden Masse mechanisch abgetrennt und in den Anodenschlamm übergeführt werden. Was das Verhalten der einzelnen Anodenbestandteile betrifft, so kann hier nur auf die wertvolle und eingehende Untersuchung von Kiliani[43]) hingewiesen werden.

Praxis der Raffination. In den Elektrolysierbädern werden zwei Systeme der Elektrodenschaltung benutzt. Bei dem Multiplensystem (oder Parallelschaltung) bilden alle Anoden und Kathoden je eines Fällbottichs eine große Anode bzw. Kathode, indem sie quer auf dicken kupfernen Schienen ruhen, welche auf jeder Seite den Bädern entlang geführt werden. Bei dem Haydn-System (oder Serienschaltung) stehen die verschiedenen Elektroden eines Bades nicht in metallischer Verbindung, sondern es arbeiten alle außer den zwei Endelektroden als Mittelleiter, wobei auf einer Seite Kupfer aufgelöst, auf der anderen abgeschieden wird. Die Mittelleiter werden durch Längsrinnen in vertikal stehenden Holzleisten gehalten. Über weitere Einzelheiten muß auf die Monographie von Ulke[29]) verwiesen werden. Was die Bedingungen eines ökonomischen Betriebs anbelangt, vergl. Schwab und Baum[40]) und Addicks.[44])

3. Elektrolytische Raffination mit unmittelbarer Herstellung fertiger Gegenstände. Verschiedene Prozesse sind hier versucht worden. Bei dem Elmore-Verfahren[45]) erzeugt man Hohlkörper, insbesondere nahtlose Kupferröhren. Das Cu wird auf einer horizontal rotierenden Spindel abgeschieden. Sowohl durch die Rotation der Kathode, wie durch die Reibung eines auf der Spindel ruhenden und in der Längsrichtung hin und her bewegten Achatglätters wird die Bildung eines festen und kompakten Kupfers erreicht.

Im Dumoulin-Verfahren wurde, anstatt eines oszillierenden Achatglätters, eine Reihe von Schaffelstreifen benutzt, deren Wirkung darin bestand, die hervorragenden Unebenheiten des Cu-Niederschlags mit einer halbisolierenden Fettschicht anzuschmieren, um dadurch deren Wachstum zu verlangsamen. Bei dem Prozeß von Sherard Cowper-Coles[46]) benutzt man anstatt der langsam rotierenden Kathoden der vorerwähnten Verfahren eine mit hoher Geschwindigkeit rotierende Kathode, wodurch eine feste Cu-Abscheidung ohne Benutzung irgendwelcher speziellen Glättvorrichtungen erzielt wird. Es soll nämlich die Reibung zwischen Cu und Flüssigkeit genügen.

Elektrolytisches Verkupfern. Sehr viele Gegenstände, z. B. solche aus Eisen, Zink oder Kohlenstoff, werden jetzt elektrolytisch verkupfert. Dazu

benutzt man eine alkalische Lauge, meist eine Lösung von Cyankupfer in Cyankaliumlösung. Auf diese Weise werden Walzen, Bogenlichtkohlen, Röhren, Ketten, Drähte, Eisenblech für Dächer, Triebfedern, Laternenpfähle, Säulen, Zinkblech, Holz usw. verkupfert. Oft werden die Prozesse der galvanischen Verkupferung oder Vermessingung nur als Zwischenoperationen bei der galvanischen Vernickelung, Versilberung oder Vergoldung verwendet. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die speziellen Werke über Galvanostegie verwiesen werden.

Galvanoplastik. In der Galvanoplastik benutzt man die galvanische Cu-Abscheidung, um Vervielfältigungen eines gegebenen Gegenstandes, z. B. eines Holzschnittes, Kupferstiches oder einer Zinkographie zu erhalten. Vermittels Guttapercha, Wachs oder Gips stellt man zuerst ein getreues Negativ des Gegenstandes her. Durch Aufbürsten von Graphitpulver werden diese Formen leitend gemacht und dann als Kathoden benutzt, wobei die Stromzuführung durch zweckmäßig angelegte Kupferdrähte geschieht. Das Bad enthält eine 20- bis 22-prozentige $CuSO_4$-Lösung mit 2 bis 3 Proz. freier Schwefelsäure. Als Anoden werden Walzbleche von reinstem Cu verwendet. Wenn der Cu-Niederschlag (das „Galvano") genügend stark ist, um Verbiegungen oder Verkrümmungen zu widerstehen, wird es von der Matrize entfernt und auf der Rückseite mit einer PbCu-Legierung hintergossen.

Neuerdings benutzt man in der „Schnellgalvanoplastik" konzentrierte $CuSO_4$-Lösungen und größere Stromdichten, wobei natürlich für eine wirksame Rührung der Elektrolytflüssigkeit gesorgt werden muß.

Kupfermetall, Eigenschaften und Konstanten.

„Allotropes" Kupfer. Durch Elektrolyse einer neutralen oder schwach basischen 10proz. Cupriacetatlösung zwischen einer Kupferanode und einer etwas kleineren Platinkathode meinte Schützenberger[47]) im Jahre 1878, ein allotropes Kupfer erhalten zu haben. Seine Eigenschaften sind, wie folgt:

a) außerordentlich spröde,
b) leicht oxydierbar an der Luft, wobei die Oxydschicht eine irisierende, schließlich blaue Farbe verursacht,
c) entwickelt N_2O mit verdünnter Salpetersäure,
d) niedriges spezifisches Gewicht,
e) bronzefarbig,
f) hoher elektrischer Leitungswiderstand,
g) eigenartiger Spannungszustand.

Das nach Schützenbergers Angaben dargestellte allotrope Cu enthält gewöhnlich Cu_2O, innig gemischt mit dem Metall, was Wiedemann[48]) veranlaßt hat, die Existenz eines allotropen Kupfers zu verneinen.

Das Schützenbergersche allotrope Cu ist neuerdings von Benedicks[49]) untersucht worden. Unter geeigneten Versuchsbedingungen, wie genügende Stromdichte, schnelle Rotation der Kathode, gewisser Gehalt an freier Essigsäure, kann man das allotrope Cu sehr annähernd frei von ausgeschiedenem Cu_2O erhalten, und doch besitzt es alle die von Schützenberger beschriebenen Eigenschaften. Es enthält jedoch variierende und beträchtliche Mengen von C und H, die ziemlich genau der wasserfreien Essigsäure entsprechen. Bei gelinder Erwärmung, manchmal auch ohne Erwärmung, gibt es Essigsäure ab.[50]) Nach der Auffassung von Benedicks stellt das

allotrope Cu eine feste Lösung von Essigsäure in Kupfer dar. Die Frage, ob dabei auch eine besondere Cu-Modifikation vorliegt, bleibt einstweilen unentschieden. Jedenfalls ist die Annahme von Wiedemann, daß die besonderen Eigenschaften des Schützenbergerschen Kupfers seinem Cu_2O-Gehalt zuzuschreiben seien, zu verwerfen.

Dichte. Die zuverlässigsten Bestimmungen der Dichte von Kupfer sind die folgenden:

Reines Elektrolytkupfer, $d_4^0 = 8,945$. Hampe[51]) (1873).

Reines Elektrolytkupfer, $d_4^{15} = 8,9587$. Swan und Rhodin[52]) (1894).

Reines destilliertes Cu

ungepreßt, $d_4^{20} = 8,9326$ }
hochgepreßt, $d_4^{20} = 8,9376$ } Kahlbaum, Roth und Siedler[53]) (1902).

Kristallform. Kupfer kristallisiert in Formen des regulären Systems (Oktaeder).

Der wahre Schmelzpunkt des reinen Kupfers liegt nach den neuesten Bestimmungen von Holborn und Wien[54]), Holborn und Day[55]) und Glaser[56]) bei 1084° (früher fanden Heycock und Neville 1081°[57])).

Schmilzt man das Cu aber bei Luftzutritt, so findet man bedeutend niedrigere Werte, da das Cu sich an der Luft oxydiert und das gebildete

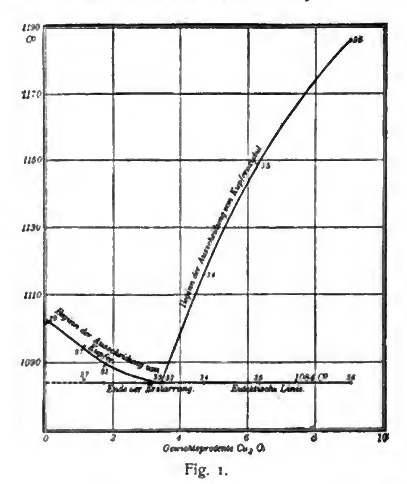


Fig. 1.

Cu_2O sich in der Schmelze auflöst, wodurch eine Erniedrigung der Schmelztemperatur eintritt. Es liegen hier sehr interessante Verhältnisse vor, worauf E. Heyn[58]) und T. W. Richards[59]) hingewiesen haben. Besonders die ausführliche Untersuchung von Heyn hat Aufschluß darüber gegeben. Bei

freiem Luftzutritt beobachteten Holborn und Day[55]) einen „zweiten Schmelzpunkt" bei 1065°. Da man jetzt zwei Komponenten hat, nämlich Cu und O, so gilt nach der Phasenregel $v = n + 2 - r = 4 - r$. Als Phasen hat man zuerst Cu (fest), Schmelze, Sauerstoff (vom Drucke $^1/_5$ Atm.). Bei allmählicher Anreicherung der flüssigen Schmelze an O (Bildung von Cu_2O) kann es zustande kommen, daß eine neue Phase auftritt, nämlich festes Cu_2O. Die Temperatur 1065° wäre darnach als ein Quadrupelpunkt zu betrachten, wobei die flüssige Schmelze gleichzeitig an Cu und Cu_2O gesättigt ist. Die Zusammensetzung der Schmelze bei diesem Punkt entspricht nach Heyn einem Gehalt an Cu_2O von 3,4—3,5 Proz. Die Temperatur 1065° stellt wahrscheinlich den eutektischen Punkt eines binären Systems dar. Die Verhältnisse lassen sich durch die nebenstehende Fig. 1 (nach Heyn) übersehen.*)

Bei einem Gehalt an Cu_2O, welcher unter 3,4 Proz. liegt, scheidet sich Kupfer beim Beginn der Erstarrung ab (linke Kurve), während bei höheren Gehalten Cu_2O sich zuerst ausscheidet (rechte Kurve). Betrachtet man die Temperatur 1065° als einen invarianten Punkt, mit den Komponenten Cu und O, und den Phasen Cu, Cu_2O, Schmelze und Luft, so wäre es sehr merkwürdig, daß der ganz bestimmte Sauerstoffdruck dieses invarianten Quadrupelpunktes gerade mit dem zufälligen Drucke des atmosphärischen Sauerstoffs (nämlich $^1/_5$ Atm.) übereinstimmen sollte. Wahrscheinlich besteht bei diesem Punkte kein Gleichgewicht mit dem atmosphärischen Sauerstoff, so daß er einfach als der eutektische Punkt des Zweikomponentensystems $Cu - Cu_2O$ zu betrachten ist. Schmilzt man Kupfer bei Anwesenheit von Luft, so bekommt man eine flüssige Cu_2O-haltige Schmelze, deren Sauerstoffdruck $^1/_5$ Atmosphäre beträgt.**) Kühlt man nun diese Schmelze ab, so scheidet sich je nachdem Cu oder Cu_2O aus, bis schließlich bei der konstanten Temperatur 1065° die Schmelze zu einem eutektischen Gemenge von $Cu + Cu_2O$ von bestimmter Zusammensetzung erstarrt.

Wir können nun die Schmelzwärme des Kupfers aus den Daten von Heyn berechnen. Nach der Formel von van't Hoff ist

$$\lambda = \frac{0{,}02\,T^2}{\Delta}\,\frac{w}{M},$$

wo λ = Schmelzwärme des Lösungsmittels, in cal pro g, Δ = Schmelzpunktserniedrigung, T = Schmelzpunkt des Lösungsmittels („absolut"), w = Gewichtsteile des Gelösten auf 100 Gewichtsteile des Lösungsmittels, M = Molekulargewicht des Gelösten.

Für den ersten Erstarrungspunkt einer Schmelze, welche 1,16 Proz. Cu_2O enthielt, fand Heyn 1095°.

Korrigiert man diese Temperatur auf $1095 - 19 = 1076°$, so ergibt sich $1084° - 1076°$, d. h. 8° für die Schmelzpunktserniedrigung. Da nun $T = 1084 + 273 = 1357$, so hat man

$$\lambda = \frac{0{,}02 \cdot (1357)^2}{8} \times \frac{116}{98{,}84 \cdot 143{,}2} = 38 \text{ cal.}$$

J. W. Richards[60]) fand experimentell 43 cal, F. Glaser 41,4 cal. Angesichts der Schwierigkeit der verschiedenen maßgebenden Bestimmungen muß die Übereinstimmung als eine befriedigende betrachtet werden.

*) An den Temperaturbestimmungen ist, wie Heyn selbst bemerkt, eine Korrektion von — 19° anzubringen.

**) Vorausgesetzt natürlich, daß Gleichgewicht bei Vorhandensein einer einzigen „kondensierten" Phase eintreten kann.

Den Siedepunkt von Cu fand Féry[61]) nach einer Bestimmung im elektrischen Ofen, wobei die Temperatur mittels eines optischen Pyrometers bestimmt wurde, zu 2100°. Nach v. Wartenberg[61a]) soll jedoch der Siedepunkt noch höher liegen.

Spezifische Wärme.

a) Bei mittlerer Temperatur.

Beobachter	Temp.-Intervall	Mittlerer Wert	Methode
Regnault[62])	15°—98°	0,09515	Mischung
Bède[63])	15°—100°	0,09331	"
Tomlinson[64])	0°—100°	0,09332	"
Schüz[65])	20°—100°	0,09305	"
Waterman[66])	23°—100°	0,09471	"
Naccari[67])	17°—100°	0,09360	"
Behn[68])	18°—100°	0,094	"
Tilden[69])	15°—100°	0,09232	Dampfcalorimeter
Schmitz[70])	20°—100°	0,0936	Mischung
Bartoli und Stracciati[71])	bei 15°	0,09339	"
Kahlbaum, Roth u. Siedler[53])	0°—100°	0,09272 (ungepreßt) 0,09266 (gepreßt)	Eiscalorimeter
Trowbridge[72])	23°—100°	0,094	Mischung

b) Bei niedriger Temperatur.

Mittlerer Wert für das Intervall zwischen Zimmertemperatur und dem Gebiet der flüssigen Luft:

Behn[73]) 0,0796

Schmitz[70]) 0,0798 (Wasserstoffskala); 0,0800 (Quecksilberskala)

Trowbridge[72]) 0,0868.

Nach Behn gelten die folgenden Werte für verschiedene Temperaturintervalle und bei verschiedenen Temperaturen:

Temperaturintervall:	100° bis 18°	18° bis —79°	—79° bis —186°
Mittlere spez. Wärme:	0,094	0,0883	0,0716

Temperatur:	+ 18°	0°	— 79°	— 186°
Sp. Wärme bei dieser Temperatur:	0,0916	0,0907	0,0822	0,0588

c) Bei höherer Temperatur.

Naccari[67]): Sp. Wärme $= 0,092455 + 21,258 \cdot 10^{-6} (t - 17)$ bei Temperaturen zwischen 0° und 300°.

Bède[63]): Mittlerer Wert zwischen 17° und 247° = 0,09680.

Glaser[56]): Sp. Wärme beim Schmelzpunkt = 0,1172.

Nach Le Verrier[74]) sollen bei höheren Temperaturen (360°—1000°) verschiedene allotrope Formen auftreten, so daß man die spezifische Wärme nicht durch eine einzige algebraische Funktion der Temperatur darstellen kann.

Thermische Ausdehnung. Die lineare Ausdehnung von Kupfer läßt sich genügend genau mittels der Formel $l = l_0 (1 + at + bt^2)$ wiedergeben. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 100° berechnet sich aus der Gleichung:

$$\beta = \frac{l_{100} - l_0}{100\, l_0} = a + 100\, b.$$

Die Werte von a, b und β nach Fizeau[75]) und nach Matthiessen[76]) finden sich in der folgenden Tabelle:

	$a \cdot 10^8$	$b \cdot 10^{10}$	$\beta \cdot 10^8$
Nach Fizeau:	1596	102,5	1698
Nach Matthiessen:	1481	185	1666

Nach Dulong und Petit beträgt der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 0^0 und 300^0 $1883 \cdot 10^{-8}$. Nach Le Chatelier[77]) ist der Ausdehnungskoeffizient bei 1000^0 $2000 \cdot 10^{-8}$.

Die über die Wärmeleitungsfähigkeit von Kupfer vorhandenen Angaben sind sehr schwankend. Eine Zusammenstellung findet man in Landolt und Börnsteins Tabellen und in Wüllners Lehrbuch der Physik. Einige neuere Bestimmungen sind die folgenden (k = Wärmeleitfähigkeit in C.G.S.-Einheiten und Grammcalorien):

R. W. Stewart[78]): $k_t = 1{,}10\,(1 - 0{,}00053 \cdot t)$.

T. H. Gray[79]): Für Kupfer, welches die Dichte 8,85 und einen spezifischen Widerstand von 1,834 Mikroohm pro ccm bei 13^0 besaß, wurde $k = 0{,}88838$ als mittlerer Wert für das Temperaturintervall 10^0—97^0 gefunden.

Jaeger und Diesselhorst[80]): $k_{15} = 0{,}895$, $k_{100} = 0{,}878$.

Leitfähigkeit für Elektrizität. Wegen der älteren Literatur sei auf Wiedemanns Elektrizitätslehre (2. Aufl. Bd. I) und Landolt und Börnsteins Tabellen verwiesen.

Nach Hampe[81]) beträgt der spezifische Widerstand von reinem Kupfer bei 0^0 $1{,}567 \cdot 10^{-6}$ Ohm pro cm-Würfel.

Die jetzt gebräuchlichen Normen für reines Kupfer bei 15^0 sind nach Haber[82]) wie folgt:

In England und in Amerika (nach Matthiessen):

Sp. Widerstand $1{,}687 \cdot 10^{-6}$ Ohm pro cm-Würfel
Sp. Leitfähigkeit $0{,}5927 \cdot 10^6$ reziproke Ohms pro cm-Würfel.

In Deutschland (nach Bestimmungen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt[83]):

Sp. Widerstand $1{,}667 \cdot 10^{-6}$ Ohm pro cm-Würfel
Sp. Leitfähigkeit $0{,}5999 \cdot 10^6$ reziproke Ohms pro cm-Würfel.

Neuere Bestimmungen.

Swan und Rhodin.[84]) Für reines elektrolytisches Kupfer bei 0^0:

	Sp. Widerstand (Ohms/ccm)	Mittlerer Temp.-Koeffizient zwischen 18^0 und 48^0
Draht (hart)	$1{,}603 \cdot 10^{-6}$	0,00408
Draht (weich)	$1{,}563 \cdot 10^{-6}$	0,00416

Der spezifische Widerstand von weichem Draht beträgt danach bei 15^0 $1{,}661 \cdot 10^{-6}$ Ohm pro ccm.

Jaeger und Diesselhorst[80]):

Dichte bei 18°	Sp. Leitf. bei 18°	Sp. Leitf. bei 100°	Mittlerer Temperaturkoeffizient
8,65	$0,553 \cdot 10^6$	$0,417 \cdot 10^6$	0,0043
8,88	$0,572 \cdot 10^6$	$0,435 \cdot 10^6$	0,0061

Das von ihnen benutzte Kupfer war angeblich rein.

Wegen des Einflusses von Verunreinigungen auf das Leitvermögen von Kupfer muß auf die Arbeiten von Hampe[81]) und Addicks[85]) verwiesen werden.

Härte. Kupfer ist ein ziemlich hartes Metall. Es wird in dieser Beziehung von Fe, Ni, Co, Mn, Cr und den Platinmetallen übertroffen. Nach Rydberg[86]) ist die Härtezahl von Cu gleich 3 in der Skala von Mohs (Diamant = 10); die absolute Härte (Grenzdruck in kg pro qmm) beträgt nach Auerbach[86a]) 95—143.

Dehnbarkeit. Kupfer ist ein sehr zähes und dehnbares Metall. Es läßt sich zu sehr dünnen Blättern ausstrecken und zu feinem Draht ausziehen.

Die Zugfestigkeit des reinen Kupfers ist nach Hampe[81]) gleich 34,6 (kg pro 1 qmm Querschnitt). Durch kleine Beimengungen von As, Sb und Si (Bruchteile eines Prozents) wird die Festigkeit erhöht, während die Leitfähigkeit für Elektrizität dadurch stark herabgesetzt wird:

	Festigkeit	Relatives Leitvermögen
Reines Cu	34,6	100
+ 0,2161 % As	41,6	61,05
+ 0,351 % As	51,1	50,15
+ 0,808 % As	48,89	29,96
+ 0,260 % Sb	52,00	68,07
+ 0,529 % Sb	54,87	56,50
+ 0,526 % Si	50,0	28,1
+ 3,472 % Si	95,3	6,5

Das elektrochemische Äquivalent von Kupfer liegt nach Richards, Collins und Heimrod[87]) zwischen 0,00032915 und 0,00032925 g pro Coulomb.

Farbe. Ein frischer Bruch reinen Kupfers erscheint rosa- bis gelbrot. Diese Farbe geht in Purpurrot über, wenn das Metall Cuprooxyd enthält. Wie einige andere Metalle (z. B. Gold) und viele nichtmetallische Substanzen, z. B. Jod, Kaliumpermanganat, Chromtrioxyd, Fuchsin und verwandte Farbstoffe, besitzt das Kupfer eine ausgeprägte eigene „Oberflächenfarbe". Solche Körper scheinen diejenigen Lichtarten, welche sie selektiv reflektieren, auch im besonderen Grade zu absorbieren, so daß man die Farbe des Oberflächenlichtes nicht auf eine gewöhnliche Absorption in der Oberflächenschicht zurückführen darf.

Wegen der genannten Reflexion und Absorption am roten Ende des Spektrums lassen sehr dünne Streifen oder Schichten von Kupfer ein grünlich-blaues Licht hindurch.

Heißglühendes geschmolzenes Kupfer strahlt ein schönes blaugrünes Licht aus. Diese im ersten Augenblicke etwas auffallende Tatsache läßt sich wohl auf folgende Weise erklären. Man denke sich eine glühende Kupfermasse

im Innern einer weißglühenden Kugelschale eines „vollkommen schwarzen" Körpers. Nach dem Kirchhoffschen Gesetze muß die Kupfermasse ebenso viel strahlende Energie jeder Wellenlänge nach der Hülle zusenden, wie sie davon erhält, sobald Gleichgewicht eingetreten ist. Mit anderen Worten, es muß die Kupfermasse im ganzen „schwarze" Strahlung auf die Hülle zurückschicken, woraus folgt, daß das Kupfer, weil es ja rotes Licht selektiv reflektiert, grünlich-blaues Licht selektiv ausstrahlen muß. Beobachtet man nun eine heißglühende geschmolzene Kupfermasse im dunklen Zimmer, so fällt das fremde reflektierte Licht beinahe weg, und man sieht nur die eigene grünlich-blaue Strahlung. In der Tat muß jede stark absorbierende Substanz mit eigener Oberflächenfarbe bei genügend hoher Temperatur ein Licht von ungefähr komplementärer Farbe ausstrahlen. Im Falle des heißglühenden geschmolzenen Goldes beobachtet man ja eine ähnliche Erscheinung.

Für die Refraktion von Cu berechnen sich nach Gladstone[88]) die folgenden Werte aus Messungen an Kupfersalzen:

$$(n-1)/d = 0{,}184,$$

$$P \cdot (n-1)/d \text{ (Refraktionsäquivalent)} = 11{,}7,$$

wo n = Brechungsexponent für die A-Linie des Sonnenspektrums, d = Dichte, und P = Atomgewicht. Daraus berechnet sich der Brechungsexponent des Elementes zu 2,63. Für Kupfermetall fand Drude[89]) $n = 0{,}58$ (rotes Licht) und $n = 0{,}64$ (Natriumlicht). Es herrscht hier augenscheinlich keine Übereinstimmung zwischen den Werten für Kupferelement und Kupfermetall, während im Falle von durchsichtigen nichtleitenden Körpern, wie Diamant, eine gute Übereinstimmung gefunden wurde.[90]) Diese Nichtübereinstimmung hängt wohl mit den eigentümlichen Eigenschaften des „metallischen Zustandes" zusammen, welche wohl in der größeren Beweglichkeit der (negativen) Elektronen bestehen.

Molekulargewicht des Kupfers im gelösten Zustande. Über das Molekulargewicht des Kupfers im Dampfzustande liegen keine Messungen vor. In Quecksilberlösung scheint die Kupfermolekel nach den Messungen von G. Meyer[91]) einatomig zu sein. Führt man nämlich 1 Mol Kupfer auf osmotischem Wege aus einem Amalgam von der Konzentration C_1 in ein Amalgam von der Konzentration C_2 über, so berechnet sich bei isothermer reversibler Ausführung dieses Prozesses die dabei gewinnbare maximale Arbeit zu $RT \log C_1/C_2$. Diese reversible Überführung kann man auch auf elektrischem Wege vornehmen, wobei die gewinnbare maximale Arbeit $2n\varepsilon F$ beträgt, wo ε = EMK. der Kette:

Amalgam (1) | Wäßrige Lösung eines Cuprisalzes | Amalgam (2),

n = Zahl der Atome in der gelösten Kupfermolekel, $F = 96540$ Coulombs. Durch Gleichsetzen dieser beiden Ausdrücke, die denselben Arbeitsgewinn (Änderung der freien Energie) bedeuten müssen, bekommt man

$$n = \frac{RT}{2\varepsilon F} \log \frac{C_1}{C_2}.$$

Auf diese Weise fand Meyer $n = 1$, innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen. Ob diese einatomigen Kupferindividuen z. T. mit den Molekeln des Lösungsmittels, etwa zu Komplexen $CuHg_m$ gebunden sind oder nicht, läßt sich in diesem Falle schwerlich beantworten. Wegen dieser Möglichkeit sei hier auf die Berechnungen von Haber[92]) hingewiesen.

Das Molekulargewicht von Kupfer in geschmolzenem Zinn ist von Heycock und Neville[93]) bestimmt worden. Sei ΔT = Erniedrigung des

Schmelzpunkts des Zinns, c = Konzentration der Lösung, ausgedrückt in g-Molen Kupfer pro 100 g-Atomen des Zinns, so gilt in verdünnter Lösung die Gleichung $\Delta T = kc$. Die Konstante k läßt sich nun aus der van't Hoffschen Formel $k = 0{,}0198\, T^2/\lambda$ berechnen, wo T = Schmelzpunkt des reinen Zinns (in absoluter Zählung) und λ = Schmelzwärme des Zinns pro g-Atom. Wir haben $T = 504{,}5$, $\lambda = 14{,}25 \cdot 118$, also:

$$k = \frac{0{,}0198 \cdot (504{,}5)^2}{14{,}25 \cdot 118} = 2{,}97$$

d. h. $\Delta T = 2{,}97\, c$.

In verdünnten Lösungen fanden Heycock und Neville $\Delta T = 2{,}91\, c$, wenn man 1 Mol Kupfer gleich 63,6 setzt. Es existiert also das Kupfer im geschmolzenen Zinn als einfache Atome Cu, oder vielleicht auch z. T. als Lösungskomplexe $CuSn_x$. In geschmolzenem Blei wurden ähnliche Resultate erhalten, während in Wismut und Cadmium Gemische von einfachen Atomen und zweiatomigen Aggregaten vorzukommen scheinen.[94])

Valenz. Ionenbildung. Verbindungstypen. Elektrovalenz. Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen, die Cupri- und Cuproverbindungen. Bezogen auf dasselbe Gewicht des „negativen" Gliedes, enthalten die letzteren zweimal so viel Kupferelement als die entsprechenden Verbindungen der ersten Reihe, so z. B. enthält Cuprooxyd 127,2 g Kupfer auf 16 g Sauerstoff, während Cuprioxyd nur die Hälfte, d. h. 63,6 g, Kupfer auf dasselbe Gewicht von Sauerstoff enthält. Aus vielerlei Gründen (vgl. S. 455) hat man nun das Atomgewicht des Kupfers gleich 63,6 gesetzt. Diese Zahl befindet sich erstens in Übereinstimmung mit der Regel von Dulong und Petit (Atomwärme $= 0{,}093 \cdot 63{,}6 = 5{,}9$) und gibt zweitens dem Kupfer einen Platz im periodischen System, der einem ein- und höherwertigen Element entspricht, während für ein Element vom Atomgewicht 31,8 kein Platz zwischen dem pentavalenten P (At.-Gew. = 31,0) und dem hexavalenten Schwefel (At.-Gew. = 32,1) existiert.

Nach dieser Wahl erscheint das Cu als zweiwertiges Element in den Cupri-, und als einwertiges Element in den Cuproverbindungen. Die Annahme der Zweiwertigkeit des Kupferelementes in der Cuprireihe befindet sich in voller Übereinstimmung mit vielen Eigenschaften dieser Verbindungen, z. B. mit den Isomorphieverhältnissen (Bildung von Mischkristallen) der „Vitriole", $CuSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $MnSO_4$ usw.

Entsprechend den Cupriverbindungen bildet das Kupfer ein Cupriion. Um 1 g-Atom Kupfer aus der wäßrigen Lösung eines Cuprisalzes auszuscheiden, braucht man zwei elektrochemische Elektrizitätseinheiten d. h. $2 \cdot 96540$ Coulombs. Wir müssen deshalb dem Cupriion die Elektrovalenz 2 zuerteilen und seine Formel $Cu^{\cdot\cdot}$ schreiben, wenigstens wenn wir die höchstwahrscheinliche Annahme machen, daß sein Molekulargewicht mit dem Atomgewicht des Kupfers übereinstimmt. Damit ist eigentlich die Frage nach der Valenz des Kupfers in der Cuprireihe erledigt, denn die Haupt- oder Normalvalenz eines Elementes in irgendeiner Reihe seiner Verbindungen entspricht nach allem, was wir jetzt über die Natur der chemischen Verbindungen wissen, der Elektrovalenz des entsprechenden Elementarions.[95])

Die Annahme der Einwertigkeit des Kupfers in den Cuproverbindungen steht in bester Übereinstimmung mit seiner Stellung im periodischen System, insbesondere mit den Ähnlichkeiten zwischen den Cuprohaloiden und den

Silber- und einwertigen Goldhaloiden. Auch scheint Cuprosulfid isomorphe Mischkristalle mit Silbersulfid zu bilden.

Entsprechend den Cuproverbindungen existiert ein Cuproion, welchem wir, wenn wir sein Molargewicht mit dem Atomgewicht des Kupfers identifizieren, die Elektrovalenz 1 und die Formel $Cu^{\cdot}$ zuschreiben müssen, da zur Abscheidung eines g-Atoms Kupfer aus der Lösung eines Cuprosalzes nur eine elektrochemische Elektrizitätseinheit notwendig ist. Wie nun weiter unten gezeigt wird, hat Bodländer die Richtigkeit der Formel $Cu^{\cdot}$ höchstwahrscheinlich gemacht. Damit dürfen wir mit Sicherheit sagen, daß in den Cuproverbindungen das Kupferatom nur eine seiner (positiven) Normalvalenzfähigkeiten betätigt, ebenso wie im Cuproion das Kupferatom nur die Hälfte seiner positiven maximalen Valenzladung besitzt (oder in mehr moderner Sprache, nur die Hälfte seiner verlierbaren negativen Elektronen verloren hat). Es ist damit die strittige Frage über die Valenz des Kupfers in den Cuproverbindungen ein für allemal erledigt worden. Sollte nun unter irgendwelchen Bedingungen das Molekulargewicht einer Cuproverbindung, z. B. des Cuprochlorids, größer als $63{,}6 + 35{,}5 = 99{,}1$ gefunden werden, so muß das auf eine „Polymerisierung" oder Komplexbildung zurückgeführt werden, wobei die (meist schwächeren) „Kontra- oder Nebenvalenzen[95])" ins Spiel treten. Nach den Bestimmungen von Werner und seinen Schülern[96]) gilt z. B. für das Molekulargewicht des Cuprobromids in verschiedenen organischen Lösungsmitteln folgendes ($Cu = 63{,}6$; $CuBr = 143$; $Cu_2Br_2 = 286$):

Lösungsmittel:	Pyridin	Methylsulfid	Äthylsulfid
Gef. Molekulargew.:	148	139	220—226

Es existieren danach im Äthylsulfid außer den einfachen Molekeln, CuBr, komplexere Molekeln, wahrscheinlich $(CuBr)_2$. Wir haben aber deshalb kein Recht, solchen Komplexen etwa die Formel Br — Cu — Cu — Br, worin das Kupferatom zwei (positive) Hauptvalenzen entwickelt, zu erteilen, denn das Charakteristische, das Wesen der Cuprosalze besteht darin, daß in denselben das Cu-Atom eben nur eine seiner Hauptvalenzfähigkeiten betätigen kann. Einem Komplex wie $(CuBr)_2$ müssen wir vielmehr, wenn wir die Atombindung überhaupt versuchen wollen, etwa eine Formel wie

Cu — Br
⋮ ⋮
Br — Cu

zuerteilen, wo die gestrichelten Linien die Richtungen der Nebenvalenzen andeuten sollen. Sollte man dagegen die Formel wie Br — Cu — Cu — Br, d. h. mit zweiwertigem Kupfer, schreiben, so müßte in dieser Verbindung das zweiwertige Kupfer dieselben Eigenschaften wie das zweiwertige Kupfer in Cupribromid, Br — Cu — Br, besitzen, während es doch ganz andere Eigenschaften besitzt, was durch die elektrochemischen Verhältnisse vielleicht am schlagendsten bewiesen wird. Nach den Dampfdichtebestimmungen von V. und C. Meyer[97]) entspricht die Dichte des Cuprochlorids bei 1560° meist der Molekularformel $(CuCl)_2$. Es besitzt danach das Cuprochlorid eine starke Assoziationsfähigkeit.

Verdünnte wäßrige Lösungen normal dissoziierender Cuprisalze besitzen eine charakteristische blaue Farbe, welche durch die Absorption des Cuprions im roten Ende des Spektrums verursacht wird. Wäßrige Lösungen der

Cuprosalze sind farblos. Obwohl nun diese Lösungen, wenn nachweisbare Mengen von Cupriion abwesend sind, nur höchst geringe Mengen von Cuproion enthalten, so ist es doch ziemlich sicher, daß das Cuproion keine irgendwie beträchtliche selektive Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums ausübt.

Im allgemeinen kann man sagen, daß eine farblose kupferhaltige Lösung das Kupfer nur im Cuprozustande enthält, während blaue, grüne, violette, gelbe und braune Lösungen Cuprikupfer, freilich nicht immer als einfaches Elementarion, enthalten.

Außer den zwei großen Reihen von Cupro- und Cupriverbindungen, welche, wie wir gesehen haben, im innigsten Zusammenhang mit dem Cupro- und dem Cupriion stehen, liegen Andeutungen von anderen Verbindungstypen vor, über deren Natur nicht viel bekannt geworden ist. Es existiert wahrscheinlich ein sogenantes Peroxyd CuO_2, welches vielleicht als das Cuprisalz des Hydroperoxyds aufzufassen ist, und vielleicht auch ein Oxyd von der Zusammensetzung $Cu_2O_3 \cdot Aq$. (s. weiter unten).

Es soll auch ein niedrigeres Oxyd, das sogenannte „Quadrantoxyd", Cu_4O, existieren, dessen chemische Individualität jedoch noch nicht sicher bewiesen worden ist.

Die große Zahl von komplexen Verbindungen, welche sich nach modernen Anschauungen von den einfachen Cupro- und Cupriionen ableiten, wird in den speziellen Abschnitten über komplexe Verbindungen eingehend besprochen werden. Besonderes Interesse verdienen hier diejenigen Verbindungen, wie die Cupri-Cupro-Cyanide und -Sulfite, welche das Kupferatom gleichzeitig in seinen zwei Zuständen enthalten. Manche dieser Salze weisen auffallende Farben auf, welche wohl auf das gleichzeitige Vorhandensein von Cupro- und Cupriatomen zurückzuführen sind. Möglicherweise handelt es sich hier um einen oszillierenden Wechsel von Valenzladungen zwischen den zwei Atomen, wobei vibrationsfähige Zwischenzustände vorkommen, die die elektromagnetische Energie bestimmter Wellenarten absorbieren können.

Elektrolytische Dissoziation der Cuprisalze. In mäßig verdünnten Lösungen ist $CuCl_2$ schon ziemlich weitgehend dissoziiert, wie die folgende kleine Tabelle beweist:

Konz. (Mol pro Liter)	Werte von i		
	nach Arrhenius[98] (Gefrierpunkt)	nach van't Hoff und Reicher[99] (Leitfähigkeit)	nach Arrhenius[98] (Leitfähigkeit)
0,0377	2,71	2,57	2,53
0,094	2,56	2,41	2,41

Wegen der stärkeren Elektroaffinität des NO_3'-Ions ist $Cu(NO_3)_2$ bei entsprechenden Konzentrationen wohl mehr dissoziiert (siehe S. 495). Im Vergleich mit dem Nitrat und Chlorid scheint das $CuSO_4$, außer natürlich bei großen Verdünnungen, weit weniger dissoziiert zu sein, wie die folgenden Messungen von Arrhenius[98]) beweisen:

Konz. (Mol pro Liter)	Werte von i	
	aus dem Gefrierpunkt	aus der Leitfähigkeit
0,0393	1,33	1,41
0,112	1,15	1,34
0,254	1,03	1,27
0,523	0,94	1,22
0,973	0,92	1,18

Im Falle von $CuSO_4$ bemerkt man also erstens ein rapides Sinken der i-Werte schon bei mäßigen Konzentrationen, zweitens die auffallende Tatsache, daß die osmotisch berechneten i-Werte kleiner als 1 werden. Dazu kommt noch der bei wachsender Konzentration immer stärker ausgeprägte Unterschied zwischen den nach den beiden Methoden berechneten Werten von i. Es wäre z. B. nach der Gefrierpunktsmethode eine $^1/_4$ molare $CuSO_4$-Lösung beinahe undissoziiert, während nach der Leitfähigkeit zu urteilen, dieselbe Lösung ungefähr zu 27 Proz. dissoziiert sein sollte. Obwohl nun die hier obwaltenden Verhältnisse noch lange nicht völlig aufgeklärt sind, kann man schon jetzt mit einiger Sicherheit sagen, daß die besprochenen Anomalien wenigstens zum Teil davon herrühren, daß bei wachsender Konzentration eine immer größer werdende Bildung von komplexen Ionen stattfindet. Diese sogenannte Selbstkomplexbildung[100]) besteht wohl darin, daß sich die Ionen SO_4'' oder $Cu^{\cdot\cdot}$ mit neutralen Molekeln $CuSO_4$ assoziieren, wobei allerlei komplexe Ionen wie $[Cu_2SO_4]^{\cdot\cdot}$, $[Cu(SO_4)_2]''$, $[Cu_3(SO_4)_2]^{\cdot\cdot}$ usw. entstehen können.

Wegen dieser Komplexionen und der ihnen entsprechenden undissoziierten komplexen polymeren Molekeln hat man nun mit allerlei komplexen Dissoziationsgleichgewichten („komplexen Ionisationen") wie z. B.

$$Cu \cdot Cu(SO_4)_2 \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu(SO_4)_2''$$

$$Cu[Cu_2(SO_4)_3] \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + [Cu_2(SO_4)_3]'' \text{ usw.}$$

zu tun. Dadurch verlieren natürlich die i-Werte und insbesondere die aus ihnen berechneten Dissoziationsgrade ihre einfache Bedeutung.

Mit solchen Erscheinungen hängt wohl die zuerst von Hittorf[101]) nachgewiesene starke Zunahme der Überführungszahl des Cu in wäßriger Lösung von $CuSO_4$ bei zunehmender Verdünnung zusammen. Es muß aber betont werden, daß quantitative Bestätigungen dieser Annahmen noch ausstehen.

Im Falle von $CuCl_2$ ist die Sache schon weiter vorgeschritten.[102]) Die Änderung der Farbe von blau in grün bei Erhöhung der Konzentration oder der Temperatur deutet schon auf Konstitutionsänderungen hin. Die Annahme einer Bildung von komplexen kupferhaltigen Anionen wird durch viele Tatsachen unterstützt, wie die Versuche von Donnan, Basset und Fox[103]) und von Kohlschütter[104]) beweisen.

Die Änderung der Farbe von blau in grün und gelb wird durch genügenden Zusatz von leichtlöslichen Chloriden stark elektroaffiner Kationen wie $CaCl_2$, $MgCl_2$, LiCl, HCl bewirkt, wobei höchstwahrscheinlich Komplexbildung nach der Art

$$CuCl_2 + xCl' \rightleftarrows [CuCl_{2+x}]^{x(-)}$$

stattfindet. Setzt man hingegen den grünen Cuprichloridlösungen die leichtlöslichen Chloride von schwächer elektroaffinen Kationen, wie z. B. $HgCl_2$, $CdCl_2$ usw. hinzu, so wandelt sich die grüne Lösung in eine blaue um, weil durch Addition von Chlorionen seitens der letztgenannten Salze die komplexen Chlorkupferanionen dissoziiert werden.

Wird in einem U-Rohr eine konzentrierte $CuCl_2$-Lösung mit einer Lösung von $CaCl_2$, $MgCl_2$, HCl usw. überschichtet und das Ganze einem elektrischen Potentialgefälle unterworfen, so findet deutliche Abwanderung von Cu aus der $CuCl_2$-Lösung zur Anode statt.

Den schlagendsten Beweis der Existenz von komplexen Ionen in den konzentrierteren Cuprichloridlösungen bilden wohl die Überführungsmessungen von Kohlschütter[104]), wie die folgende Tabelle zeigt:

Mol $CuCl_2$ pro 1000 g H_2O	Überführungszahl des Cu
5,29	— 0,835
4,35	— 0,632
3,72	— 0,411
3,30	+ 1,795

Die negativen Zahlen zeigen eine Wanderung von Kupferelement nach der Anode an. In der letztgenannten Lösung scheinen, weil die Überführungszahl des Cu positiv und größer als 1 ist, chlorhaltige Kationen, etwa wie $(CuCl)^{\cdot}$ vorzukommen.

Ob nun diese Bildung von komplexen Ionen mit einem Wechsel des Hydratationszustandes, etwa im Wernerschen Sinne nach dem Schema (vergl. Kohlschütter[104])):

$$\left(Cu \cdot 4\,H_2O\right)^{\cdot\cdot} \longrightarrow \left(Cu{}^{Cl}_{3\,H_2O}\right)^{\cdot} \longrightarrow \left(Cu{}^{2\,Cl}_{2\,H_2O}\right)^{0} \longrightarrow \left(Cu{}^{3\,Cl}_{H_2O}\right)' \longrightarrow \left(Cu \cdot 4\,Cl\right)''$$

parallel geht, und ob der Farbenwechsel dem Austritt der Wassermolekeln, der Änderung der inneren Konstitution der Ionen oder der Elektrovalenz zuzuschreiben ist, darüber läßt sich bis jetzt wenig Sicheres sagen. (Vergl. Lewis[104a]) und Donnan.[104a]))

Eine Lösung von $CuCl_2$ in Pyridin besitzt eine ähnliche Farbe wie die wäßrige Lösung, obwohl die erstgenannte fast ein Nichtleiter der Elektrizität ist. Wahrscheinlich enthält sie den nichtdissoziierenden Komplex $\left(Cu{}^{2\,Py}_{2\,Cl}\right)^{0}$, wobei wir vielleicht die folgende Analogie aufstellen dürfen:

	Pyridin	Wasser
In Lösung	$\left(Cu{}^{2\,Py}_{2\,Cl}\right)^{0}$. Blau	$\left(Cu{}^{2\,H_2O}_{2\,Cl}\right)^{0}$. Undissoziiertes Salz. Blau
Festes Salz	$\left(Cu{}^{2\,Py}_{2\,Cl}\right)$. Blau	$\left(Cu{}^{2\,H_2O}_{2\,Cl}\right)$. Blau

Die wäßrige Lösung würde sich darnach von der Pyridinlösung hauptsächlich darin unterscheiden, daß sie imstande ist, auch Ionenkomplexe, wie z. B. $\left(Cu \cdot {}^{3\,H_2O}_{Cl}\right)^{\cdot}$, $(Cu\,4\,H_2O)^{\cdot\cdot}$ usw. zu bilden.

Lösungen von $CuCl_2$ in Äthylalkohol und Aceton sind rein grün bezw. gelbgrün und besitzen beide eine gewisse, wenn auch nicht große Leitfähigkeit.[105]) In Alkohol ist die scheinbare Molekulargröße ungefähr gleich $CuCl_2$, in Aceton ist sie bedeutend größer. Lassen wir die möglicherweise assoziierten Lösungsmittelmolekeln außer Betracht, so können wir die obigen Tatsachen vielleicht dadurch erklären, daß wir annehmen, die alkoholische Lösung enthalte hauptsächlich $CuCl_2$ neben einer gewissen Menge der Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $(CuCl_4)''$, die Acetonlösung mehr komplexes, aber ver-

hältnismäßig weniger dissoziiertes Salz Cu $(CuCl_4)$. In Urethanlösung besitzt $CuCl_2$ ein doppeltes Molekulargewicht[106]), was vielleicht auch auf undissoziierte komplexe (polymere) Molekeln $Cu(CuCl_4)$ hindeutet.

Wegen der schwächeren Elektroaffinität des Br'-Ions sollte man bei $CuBr_2$-Lösungen eine noch größere Selbstkomplexbildung erwarten. Damit stimmen die bekannten Farben und Farbenänderungen überein, indem die wäßrigen Lösungen je nach der Konzentration und Temperatur blau, grün, bis rotbraun sind, während die alkoholische Lösung eine dunkel rotgelbe Farbe besitzt. Die tief dunkelgrüne Lösung in Aceton wird durch $HgCl_2$ entfärbt[107]), wohl durch Bildung von undissoziierten oder komplexen Quecksilberbromgruppen. Es darf natürlich bei allen diesen Vergleichen nicht vergessen werden, daß die bromhaltigen Komplexe an und für sich eine dunklere Farbe als die entsprechenden chlorhaltigen Komplexe besitzen mögen. Nach der schwächeren Natur der J'-Ionen sollte man im Falle von Cuprijodidlösungen eine sehr starke Selbstkomplexbildung erwarten. Es ist aber gerade diese schwach elektroaffine Natur des J'-Ions, welche der Bildung reichlicher Mengen von Cuprijodkomplexen sozusagen entgegenwirkt, indem schon bei ganz kleinen Cu··-Konzentrationen die Reaktion (Ionenentladung)

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2J' \longrightarrow CuJ(\text{fest}) + J$$

vor sich geht. Soweit aber Cuprijodidlösungen herstellbar sind, werden sie wohl komplexe Cuprijodanionen enthalten.

Über das relative Zurückgehen der Metallionenkonzentrationen bei zunehmender Konzentration im Falle von wäßrigen Nitrat-, Sulfat- und Acetatlösungen, was wohl im engen Zusammenhang mit einer wachsenden Selbstkomplexbildung steht, gibt eine Arbeit von Labendzinski[108]) näheren Aufschluß. Die Änderungen der Cupriionenkonzentrationen sind durch sehr genaue Potentialmessungen bestimmt worden. In der folgenden Tabelle sind die Cupriionenkonzentrationen in der 0,01-normalen Lösung alle gleich 1 gesetzt worden:

Salzkonz. (Normalität)	Zahlen, welche der Gesamtkonz. proportional sind	Zahlen, welche den Metallionenkonzentrationen proportional sind		
		Nitrat	Sulfat	Acetat
1	100	60	14	20
0,1	10	7	4	5
0,01	1	1	1	1

Wie man sieht, ist die Komplexbildung am größten bei Sulfat, am kleinsten bei Nitrat.

Über die Dissoziationsverhältnisse der Cuprisalze gewisser organischer Säuren liegen Messungen von Calame[109]) vor. In der folgenden Tabelle finden sich die (kryoskopisch bestimmten) i-Werte für Lösungen, welche 0,125 Mol auf 1000 g Wasser enthalten:

	Formiat	Acetat	Propionat	Lactat	Malat
i =	1,78	1,77	1,79	1,50	0,60.

Alle diese Salze weisen eine verhältnismäßig geringe Dissoziation auf, was wahrscheinlich auf das Vorhandensein von Komplexen hindeutet. Beim Malat ist eine starke Anomalie augenfällig. Dies stimmt auch mit der geringen Leitfähigkeit dieser Lösung überein, und wurde außerdem durch Potentialmessungen bewiesen. Möglicherweise existieren in der Lösung Doppelmolekeln, etwa von der Konstitution:

```
COOH                COOH
|                   |
CH — O — Cu — O — CH
|                   |
CH2                 CH2
|                   |
COO  —   Cu   —OOC
```

Beim Cupricitrat und Cupriglyzerinat scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuliegen (Calame[109]).

Bei der Betrachtung der Dissoziationsverhältnisse von Cuprisalzen muß noch auf eine zweite Art von „Anomalien" hingewiesen werden. Man hat nämlich durch osmotische Methoden (Gefrier- und Siedepunktsmessungen) gefunden, daß die i-Werte gewisser Salze bei wachsender Konzentration zuerst ab- und dann später zunehmen. Daß sich das $CuCl_2$ in dieser Beziehung wie andere Chloride zweiwertiger Metalle[110]) verhält, d. h. bei zunehmender Konzentration ein Minimum von i aufweist, haben die kryoskopischen Messungen von Biltz[111]) erwiesen, wie die folgende Tabelle zeigt (wegen der entsprechenden Messungen von Getman und Bassett siehe unter $CuCl_2$):

Mol $CuCl_2$ pro 1000 g H_2O	Gefrierpunkts-depression	Molare Gefrier-punktsdepression	i-Werte
0,0350	0,171	48,9	2,64
0,1337	0,643	48,1	2,60
0,3380	1,662	49,2	2,65
0,5369	2,736	51,0	2,75
0,7149	3,800	53,2	2,87

Im Falle von $CuSO_4$ scheinen die Messungen von Jones und Getman[110]) auf ähnliche Verhältnisse hinzudeuten:

Mol $CuSO_4$ pro Liter	Gefrierpunkts-depression	Molare Depression	i-Werte
0,072	0,172	23,3	1,25
0,144	0,312	21,6	1,15
0,476	0,714	15,0	0,80
0,595	0,866	14,5	0,78
0,890	1,275	14,3	0,77
1,190	1,740	14,6	0,78

Aus solchen Resultaten hat man den Schluß gezogen, daß die Lösungsbestandteile mehr oder weniger mit Molekeln des Lösungsmittels assoziiert sind, was mit zunehmender Salzkonzentration eine Erhöhung der wahren Konzentration der osmotisch wirkenden Lösungsbestandteile, d. h. eine Vergrößerung der berechneten i-Werte, zur Folge haben würde. Indem dieser vergrößernde Einfluß der abnehmenden Dissoziation und der wachsenden Komplexbildung entgegenwirkt, hat man darin eine Erklärung des Auftretens eines Minimums von i. Obwohl nun diese Annahme einer „Hydratation" der Ionen und Salzmolekeln auch aus anderen Gründen wahrscheinlich geworden ist, so darf doch nicht verkannt werden, daß die besprochene Schlußweise auf eine etwas gefährliche und weitgehende Extrapolation der Gesetze der verdünnten Lösungen hinausläuft.

Elektrolytische Beweglichkeit des Cupriions. Bedeutet $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit einer wäßrigen Lösung, d. h. die in Ampere pro qcm gemessene Stromdichte, welche ein Potentialgefälle von 1 Volt pro cm

hervorruft, und η die Konzentration der Lösung ausgedrückt in g-Äquiv. pro ccm, so definiert die Gleichung $\varkappa/\eta = \Lambda$, die Äquivalentleitfähigkeit Λ. Bekanntlich läßt sich Λ bei unendlich kleiner Konzentration (Λ_0) nach den Untersuchungen von Kohlrausch als eine Summe, $L_K + L_A$, von zwei unabhängigen Gliedern, wovon jedes sich nur auf eine Ionenart bezieht, darstellen. Diese Größen nennt man Ionenbeweglichkeiten oder besser, Ionenleitfähigkeiten. Für das Cupriion gilt nach Kohlrausch[112]) die Beziehung:

$$L_{Cu^{\cdot\cdot}} = 49 \{1 + 0{,}0248 (t - 18) + 0{,}000107 (t - 18)^2\}.$$

Dank der Tatsache, daß gleichkonzentrierte (im äquivalenten Maße) Lösungen ähnlich zusammengesetzter Salze im allgemeinen ungefähr denselben Dissoziationsgrad besitzen, kann man auch den Wert von Λ für solche Lösungen innerhalb gewisser Grenzen annähernd als eine Summe, $l_K + l_A$, von zwei unabhängigen Gliedern darstellen. Diese, von Kohlrausch elektrolytische Beweglichkeiten genannten Zahlen sind, wegen der unvollkommenen Dissoziation, kleiner als die oben definierten Ionenleitfähigkeiten, welche letztere in der Tat die bei unendlich großer Verdünnung erreichbaren Grenzen der elektrolytischen Beweglichkeiten darstellen.

Für Lösungen von Cuprisalzen zweiwertiger Anionen bei 18° gibt Kohlrausch[113]) die folgende Tabelle für $l_{Cu^{\cdot\cdot}}$:

Konz. (g-Äquiv. pro Liter)	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1
$l_{Cu^{\cdot\cdot}}$	49	47	46	44	41	37	31	27	22	20	17	15

Die Summe zweier solcher Zahlen (eine für das Kation und eine für das Anion) gibt annähernd die Äquivalentleitfähigkeit des Salzes für 18° bei der entsprechenden Verdünnung; z. B. bei der Konzentration 0,01 g-Äquiv. pro Liter und der Temperatur 18° ist

$$l_{Cu^{\cdot\cdot}} = 27,\ l_{SO_4''} = 46,\ \text{deshalb}\ \Lambda_{0,01}^{18} = 73.$$

Gefunden 72,2 (Kohlrausch).

Wegen zunehmender Komplexbildung, innerer Reibung und anderer störender Faktoren (z. B. wechselnder Hydratation) gelten natürlich solche Beziehungen bei 2- und 2-wertigen Salzen nur für verdünnte Lösungen.

Absolute Geschwindigkeit des Cupriions.[114]) Durch die treibende Kraft des elektrischen Potentialgefälles von 1 Volt/cm erhält in einer Salzlösung jede Art Ionensubstanz eine Verschiebungsgeschwindigkeit gegen das Lösungsmittel. Nennen wir diese Geschwindigkeiten U und V (cm/sec), η die Konzentration des gelösten Salzes in g-Äquivalenten pro ccm und α den Dissoziationsgrad, so erhält man für die Stromdichte in Ampere pro qcm unter dem obengenannten Potentialgefälle den Ausdruck

$$96540\, \alpha \eta\, (U + V),$$

welcher deshalb gleich der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ sein muß. Also folgt $\Lambda = \varkappa/\eta = 96540\, \alpha\, (U + V)$. Es gelten deshalb die Beziehungen

$$\alpha U = \frac{1}{96540} l_K = 0{,}00001036\, l_K$$
$$\alpha V = 0{,}00001036\, l_A.$$

Für vollkommen dissoziierte Lösungen hat man schließlich

$$U = 0{,}00001036\, L_K$$
$$V = 0{,}00001036\, L_A.$$

Es beträgt darnach die Verschiebungsgeschwindigkeit des Cupriions bei 18° unter einem Potentialgefälle von 1 Volt/cm

$$0{,}00001036 \cdot 49 = 0{,}000508 \text{ cm/sec.}$$

Im Falle nicht vollkommen dissoziierter Lösungen bedeuten αU und αV die durchschnittlichen Verschiebungsgeschwindigkeiten der entsprechenden gesamten (dissoziierten und nichtdissoziierten) Salzbestandteile, da diese nur in der Form von freien Ionen fortgeführt werden, und deshalb während einer gewissen Zeit nur während des Bruchteils α dieser Zeit der Triebkraft des elektrischen Potentialgefälles unterliegen. Diese „effektiven" Fortführungsgeschwindigkeiten der (gesamten) polar entgegengesetzten Salzbestandteile lassen sich leicht aus den entsprechenden elektrolytischen Beweglichkeiten berechnen. Andererseits kann man dieselben unmittelbar messen, wenn man unter geeigneten Umständen die Geschwindigkeit der Bewegung einer Grenze zwischen zwei Lösungen unter dem Einfluß eines Potentialgefälles beobachtet. Es seien hier die Zahlen von Steele[115]) angeführt, welche für $CuSO_4$-Lösungen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung aufweisen:

Normalität der Lösung	Geschwindigkeit der $CuSO_4$-Grenze bei einem Potentialgefälle von 1 Volt/cm	
	Aus den Kohlrauschschen Tabellen berechnet	Beobachtet
1,0	0,000082	0,000080
2,0	0,000058	0,000055

Elektrolytisches Potential und Lösungsdruck, welche dem Vorgange Cu ⟶ Cu·· entsprechen. Haftintensität und Entladungspotential des Cupriions. Die elektromotorische Kraft ε, mit der positive Elektrizität in Verbindung mit Metallatomen aus einer Metallelektrode in die Lösung eines Salzes dieses Metalls überzugehen strebt, oder die daraus beim Gleichgewichte entstehende elektrische Potentialdifferenz (positives Potential der Lösung) — (positives Potential der Elektrode)*) läßt sich nach der fundamentalen Nernstschen Theorie durch die Gleichung $\varepsilon = \frac{RT}{nF} \log \frac{P}{p}$ darstellen, wo n = Elektrovalenz des entstehenden Kations, p = osmotischer Druck der Metallkationen, F = 96540 Coulombs und P = einer Größe, die man den Lösungsdruck des Metalls nennt. Schreibt man die obige Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \log P - \frac{RT}{nF} \log p,$$

so ist es ersichtlich, daß bei der Berechnung solcher Potentialdifferenzen die Größe $\frac{RT}{nF} \log P$ eine entscheidende Rolle spielt. Man nennt sie nach dem Vorschlag von Wilsmore[116]) das „elektrolytische Potential" (E. P.) des betreffenden Metalls bei der gegebenen Temperatur. Beide Größen, Lösungsdruck und E. P., sind höchst charakteristische Konstanten eines Metalls und bestimmen vielfach das elektrische und chemische Verhalten des Metalls und seiner Salze. Nennt man ε_0 das Potential eines Metalls bei 18° gegen eine ionennormale Lösung eines seiner Salze (enthaltend 1 g-Ion pro Liter) und p_0 den entsprechenden osmotischen Druck dieser Ionen, so wird:

*) Diese Potentialdifferenz nennt man kurz „Potential (der Elektrode) gegen die Lösung", wegen des Vorzeichens vergl. jedoch weiter unten!

$$E.\,P. = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \log p_0.$$

Bleiben wir bei der Temperatur 18° und nehmen als Druckeinheit den osmotischen Druck p_0 (welcher bei dieser Temperatur 23,9 Atmosphären beträgt) an, so folgt

$$E.\,P. = \varepsilon_0.$$

Halten wir an dieser Konvention über die Einheit des osmotischen Druckes fest, so können wir zukünftig das wie oben definierte E. P. mit ε_0 identifizieren. Schreibt man die Nernstsche Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \log \frac{C}{c} = \frac{RT}{nF} \log C - \frac{RT}{nF} \log c,$$

wo c = Ionenkonzentration (Mol pro Liter), so folgt

$$\varepsilon_0 = \frac{RT}{nF} \log C \text{ und}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{nF} \log c$$

$$= E.\,P. - \frac{RT}{nF} \log c.$$

Bei Zimmertemperatur (18°) und unter Benutzung von dekadischen Logarithmen gilt

$$\varepsilon(\text{Volts}) = \frac{0{,}0577}{n} \log_{10} \frac{P}{p}.$$

Setzt man das Potential der Normalkalomelelektrode gleich —0,56 Volt, so berechnet sich nach Wilsmore[116]) bei 18° das Potential einer ionennormalen Lösung eines Cu-Salzes gegen eine Kupferelektrode zu —0,606 Volt. Es gilt damit die Gleichung $-0{,}606 = 0{,}0289 \log_{10} P$, wo die Einheit des Druckes gleich 23,9 Atmosphären ist.

Daraus berechnet sich der Lösungsdruck des Kupfers bei dem Vorgange $Cu \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ bei 18° zu $3 \cdot 10^{-20}$ Atmosphären. Dieser sehr kleine Wert bedeutet, daß das metallische Kupfer nur eine sehr kleine Tendenz besitzt, in die Form von Cupriionen überzugehen.

Bezieht man nach Nernst und Wilsmore[116]) die Potentiale auf das Potential der Normalwasserstoffelektrode, welches man gleich Null setzt, so muß man den alten „absoluten" Potentialen, welche unter der Annahme, daß das wahre Potential der Normalkalomelelektrode gleich —0,56 Volt ist, berechnet worden sind, den Betrag von 0,277 Volt hinzuaddieren.

Man hat somit für das elektrolytische Potential des Kupfers (Vorgang $Cu \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$) in der neuen Zählung: $E.\,P. = -0{,}606 + 0{,}277 = -0{,}329$ Volt. Das Vorzeichen drückt hier den Sinn der Ladung der Lösung gegenüber der Elektrode aus; da man aber im allgemeinen von dem Potential der Elektrode spricht und bei einem galvanischen Element diejenige Elektrode als positiven Pol bezeichnet, deren Metall das höhere positive Potential hat, so ist man neuerdings dazu übergegangen, der Potentialdifferenz Elektrode/Lösung das Vorzeichen zu erteilen, das der Ladung der Elektrode entspricht. Wir wollen uns dem anschließen und wollen ferner im folgenden, wenn die Gefahr einer Verwechslung vorliegt, die auf die Wasserstoffelektrode bezogenen Werte mit ε_h, die nach der Ostwaldschen Weise berechneten mit $\varepsilon_{abs.}$ bezeichnen.

Es wird also $\varepsilon_{ho} = +0{,}329$ (nach Wilsmores Berechnung).

Die folgenden Tabellen geben die beobachteten Potentiale von Kupfer gegen die wäßrigen Lösungen einiger seiner Salze wieder:

Nach Neumann[117]) (1894). Temp. 17°.

Salz	g-Äquiv. pro Liter	Metallionenkonzentration	$\varepsilon_{abs.}$	ε_h
$CuSO_4$	1,0	0,11 (unsicher)	+0,585	+0,308
$Cu(NO_3)_2$	1,0	0,24 (unsicher)	+0,615	+0,338
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	gesättigt	unbekannt	+0,580	+0,303

Nach Labendzinski[108]) (1904). Temp. 18°.

Salz	g-Äquiv. pro Liter	$\varepsilon_{abs.}$	ε_h
$CuSO_4$	1,0	+0,581	+0,304
	0,1	+0,561	+0,284
	0,01	+0,539	+0,262
$Cu(NO_3)_2$	1,0	+0,608	+0,331
	0,1	+0,571	+0,294
	0,01	+0,543	+0,266
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	Gesättigt (ca. 0,8 n)	+0,555	+0,278
	0,1 gesättigt	+0,541	+0,264
	0,01 „	+0,519	+0,242

Es verdienen wohl die sehr sorgfältigen Messungen von Labendzinski das größere Vertrauen. Die $Cu(NO_3)_2$-Lösungen enthalten durchgehend mehr Cupriionen als die entsprechenden $CuSO_4$-Lösungen, wobei aber, wie zu erwarten war, die Unterschiede bei zunehmender Verdünnung immer kleiner werden. Sind ε_1 und ε_2 zwei Metall-Flüssigkeits-Potentiale, und C_1, C_2 die entsprechenden Ionenkonzentrationen, so gelten die Beziehungen:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + 0{,}0289 \log_{10} C_1$$
$$\varepsilon_2 = \varepsilon_0 + 0{,}0289 \log_{10} C_2,$$

woraus folgt

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0{,}0289 \log_{10} \frac{C_2}{C_1}$$

oder

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0{,}0289 \text{ Volt},$$

wenn

$$C_2 = 10\, C_1.$$

Vergleichen wir nun die 0,005- und 0,05-molaren Lösungen von $Cu(NO_3)_2$, so beträgt nach den Messungen von Labendzinski der Potentialunterschied 0,028 Volt. Nehmen wir an, daß die 0,005-molare Lösung von $Cu(NO_3)_2$ völlig dissoziiert ist, was ja nicht weit von der Wahrheit entfernt sein dürfte, so hat man

$$+0{,}266 = \varepsilon_0 + 0{,}0289 \log_{10} 0{,}005,$$

woraus folgt

$$\varepsilon_0 = +0{,}333 \text{ Volt}.$$

Nach Bodländer[32]) ist der von Wilsmore berechnete Wert, wegen Unkenntnis der Dissoziation von $CuSO_4$-Lösungen, ziemlich unsicher und wohl zu klein. Bodländer berechnet den Wert +0,356 aus den Potentialmessungen von Neumann beim Nitrat, während aus den eigenen Messungen

von Bodländer und Storbeck[32]) der Wert +0,344 Volt sich berechnen läßt. Es handelt sich aber in diesem letzten Falle um ziemlich verwickelte Gleichgewichte, und bei seinen Nitratlösungen hat Neumann, im Gegensatz zu Labendzinski, nicht konstante Potentialwerte erhalten.

Nach alledem scheint zurzeit der Wert $\varepsilon_0 = +$ **0,33** Volt der genaueste zu sein.

Bekanntlich hängt die Abnahme der freien Energie, welche irgendeinem Vorgange entspricht, d. h. die bei isothermer umkehrbarer Ausführung des Vorganges gewinnbare maximale Arbeit mit der „Triebkraft" oder „Tendenz" des Vorganges eng zusammen.

Die Tendenz des Vorganges $Cu \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ ist entsprechend der sehr kleinen Lösungstension des Kupfers sehr gering. Schon bei einer außerordentlich kleinen Cupri-Ionenkonzentration wird der umgekehrte Vorgang $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu$ von selbst verlaufen. Da hierbei pro g-Äquivalent Kupfer 96540 Coulombs von dem Potential der Lösung auf das höhere Potential der Elektrode gehoben werden, so beträgt die maximale Arbeit des Vorganges oder die Abnahme der freien Energie, pro g-Äquivalent Kupfer $96540 \cdot \varepsilon$ Voltcoulombs (= Wattsekunden = Joules), wobei der Wert von ε nach der Skala der „absoluten" Potentiale einzusetzen wäre. ε, der Intensitätsfaktor dieser Energiemenge, mißt also die Tendenz des Vorganges $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu$, d. h. je größer der algebraische Wert von $\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}029 \log_{10} c$, desto größer ist die Tendenz der Cupriionen, ihre Ladung abzugeben. Man kann daher ε auch die Entladungsspannung der Cupriionen in wäßriger Lösung bei 18° nennen und mit $\varepsilon_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu}$ bezeichnen. Da Abgabe von positiven Ladungen gleichbedeutend mit oxydierender Wirkung ist, so wird ε häufig auch als Oxydationspotential bezeichnet. Das Gleichgewichtssystem $Cu \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot}$ bildet danach ein ziemlich starkes Oxydations- und ein entsprechend schwaches Reduktionsmittel.

Bei der elektrolytischen Gewinnung von metallischem Kupfer aus Cuprisalzlösungen stellt ε das Kathodenpotential (oder genauer gesagt: Gleichgewichts-Kathodenpotential) dar, und sein positiver Wert bedeutet, daß zur Entladung der Cupriionen und Abscheidung metallischen Kupfers Arbeit nicht aufgewendet werden muß, sondern gewonnen wird. Bei der Ausscheidung von 1 g-Äquivalent = 31,8 g Cu aus einer ionennormalen wäßrigen Cuprisalzlösung bei 18° werden $96540 \cdot \varepsilon_{abs.}$, also wenn man das absolute Potential der Normal-Kalomelelektrode zu 0,56 annimmt: $96540 \cdot 0{,}61 = 58890$ Wattsekunden = 0,016 Kilowattstunden gewonnen, soweit die Kathode in Betracht kommt. Die Kathode bildet daher in diesem Falle nicht einen Vertilgungsort, sondern eine Quelle von frei verwandelbarer nützlicher Energie.

Da ε die Arbeit mißt, die bei der Entladung von Cupriionen in maximo gewonnen werden kann, so kann man $(-\varepsilon)$ als ein Maß der Affinität zwischen Kupferatomen und positiver Elektrizität auffassen.

Der Wert $(-\varepsilon_0)$ für ionennormale Lösungen wird daher auch als „Haftintensität" der positiven Elektrizität am Cupriion (nach Le Blanc) oder als „Elektroaffinität" des Kupfers (nach Abegg und Bodländer) bezeichnet.

Ordnen wir die Metalle nun nach ihren elektrolytischen Potentialen, beginnend mit dem größten negativen Wert (oder, was dasselbe ist, nach ihren Elektroaffinitäten, beginnend mit dem größten positiven Wert), so bekommt man die normale „Voltasche" Reihe:

K Na Ba Sr Ca Mg Al Mn Zn Cd Fe Tl Co Ni Sn Pb
H [Cu] Bi Sb Hg Ag Pd Pt Au

Die Elemente, welche vor dem Cu stehen, können dieses unter gewöhnlichen Bedingungen aus den wäßrigen Lösungen seiner Cuprisalze in weitestem Maße verdrängen, während andererseits das metallische Cu die nach ihm stehenden Elemente in ähnlicher Weise auszuscheiden imstande ist.*) Aus der obigen Reihe ergibt sich insbesondere die chemisch wie wirtschaftlich höchst wichtige Folgerung, daß das metallische Kupfer sich nicht in wäßrigen Säuren unter Entwicklung von Wasserstoff bei atmosphärischem Drucke auflösen kann. Alle diese Schlüsse gelten nur innerhalb nicht zu weit auseinander liegender Ionenkonzentrationen, insbesondere gelten sie nur für einigermaßen „normale" Ionisation der gebildeten Kupfersalze, wie man sofort aus der fundamentalen Gleichung, $\varepsilon = + 0{,}33 + 0{,}029 \log_{10} c$ ersehen kann. Es wird nämlich bei abnehmender Cupriionenkonzentration (c), der Wert von ε, d. h. das (in elektrischen Einheiten ausgedrückte) Maß der „Entladungstendenz" der Cupriionen sinken, also umgekehrt die „Ionisierungstendenz" des Kupfers entsprechend wachsen. Genauer gesagt, die Abnahmen der freien Energie, welche für die Richtung von chemischen Reaktionen bestimmend sind, verhalten sich für chemisch äquivalente Massen den elektrischen Potentialwerten proportional, und die letzteren hängen, wie oben gesagt, ebensowohl von den Ionenkonzentrationen wie von den Lösungsdrucken ab. Obwohl nun die Lösungsdrucke (oder die E. P.) sich von Element zu Element mit so großen Sprüngen ändern, daß unter gewöhnlichen Bedingungen die Ionenkonzentrationen kaum in Betracht kommen, so gibt es doch Fälle genug, wo durch sehr verschiedene Ionenkonzentrationen starke Umkehrungen der normalen voltaschen Reihe entstehen.

Die Chemie des Kupfers bietet uns nun viele Illustrationen dieser Prinzipien dar. So löst sich das Kupfer stürmisch in heißen konzentrierten Lösungen von KCN auf, unter Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff bei atmosphärischem Drucke, obgleich die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen dieser Lösungen, wegen der beträchtlichen Menge von durch Hydrolyse gebildeten OH'-Ionen, außerordentlich klein ist. Die Ursache liegt darin, daß in KCN-Lösungen, wegen weitgehender Bildung von komplexen Cuprocyanionen, nur höchst geringe Mengen von freien Kupferkationen existieren können. Das metallische Kupfer löst sich auch in konzentrierten Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren, unter Entwicklung von Wasserstoff, auf. Diese anscheinende Ausnahme bildet wieder eine glänzende Bestätigung der Theorie, denn die Konzentration der freien Kupferionen ist in diesen heißen halogenionenreichen Lösungen infolge von Komplexbildung eine höchst geringe.

Durch Zusatz von überschüssigem KCN zu der $CuSO_4$-Lösung kann man die Stromrichtung in einer Daniellschen Kette umkehren. Die Konzentration der Kupferionen wird durch Komplexbildung so weit vermindert, daß das metallische Cu sich in der KCN-Lösung unter Ausfällung des Zinks aus der $ZnSO_4$-Lösung auflösen kann. Nach den Potentialmessungen von Christy[118]) verhält sich in der Tat das Cu gegen normale KCN-Lösung wie ein stark elektroaffines (oder sehr „unedles") Element. Nach Spitzer[119]) kann bei großem Überschuß von KCN das Zink sogar aus Cyankalium-

*) Der Vorgang Cu ⟶ $Cu^{\cdot}$ und das demselben entsprechende Entladungspotential kommen später zur Besprechung (s. S. 517).

lösung, in der auch die Konzentration der $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen stark herabgedrückt ist, durch Kupfer ausgefällt werden.

Die ausgeprägte Tendenz des Cupriions, sich mit allerlei neutralen Molekeln zu Komplexionen zu assoziieren, die mit der geringen Elektroaffinität des Kupfers zusammenhängt, erklärt das Angreifen des metallischen Kupfers seitens der verschiedensten Reagenzien, weil ja durch die Komplexbildung die zur Entstehung von Kupferionen aus metallischem Kupfer nötige Arbeit (freie Energie) außerordentlich vermindert werden kann. Es kann und wird oft geschehen, daß durch weitgehendes Herabsetzen der Kupferionenkonzentration, der Vorgang Metall $\longrightarrow$ Ion keine Arbeit (freie Energie) verbraucht, sondern solche abgibt. Das heißt, der genannte Vorgang wird sich von selbst abspielen, und außerdem noch andere, freie Energie verbrauchende Vorgänge unter geeigneten Umständen gleichzeitig ins Spiel setzen (Entwicklung von Wasserstoff, Ausscheidung von Metallen, Oxydationen usw.).

Das Entladungspotential und die Stellung von Cu in der voltaschen Reihe bestimmen vielfach die Methoden seiner elektrolytischen Trennung von anderen Metallen. So läßt sich z. B. das Cu von Zn in stark saurer Lösung trennen, denn wenn die Lösung an Cu verarmt, werden die $H^{\cdot}$-Ionen leichter als die $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen entladen. Da nun die meisten Metalle unedler als Wasserstoff (von atmosphärischem Drucke) sind, so hat man darin eine allgemeine Grundlage für viele Trennungen. Über die elektrolytische Trennung des Kupfers von anderen Metallen nach einer anderen Methode siehe S. 528.

Ionisierungswärme. Energieumwandlungen bei den elektrochemischen Vorgängen $Cu \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu$. Durch die theoretischen und experimentellen Arbeiten von Ostwald[120]) und Jahn[121]) ist die Anwendbarkeit der allgemeinen Helmholtzschen Gleichung auf einen reversiblen Elektrodenvorgang nachgewiesen worden. Betrachten wir nun den Vorgang $Cu \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$, wobei sich die Cupriionen in einer äquivalent-normalen $CuSO_4$-Lösung bei 18° bilden mögen, d. h. 1 g-Atom metallisches Kupfer sich unter dem Einfluß elektrischer Kräfte in 1 g-Atom „gelöstes Kupferelement", entsprechend dem Zustande einer äquiv.-normalen $CuSO_4$-Lösung, isotherm und umkehrbar umwandelt. Nennen wir q die in cal pro g-Atom Kupfer gemessene Abnahme der gesamten inneren (sog. „chemischen") Energie, welche dem obigen Vorgang entspricht, d. h. q = der Wärmeentwicklung der genannten Stoffumwandlung, wenn diese für sich selbst, also ohne Zufuhr freier elektrischer Energie geschehen könnte. Die Abnahme der freien Energie, d. h. die maximale Arbeit, welche der Vorgang leisten kann, ist gleich der entwickelten elektrischen Energie $= 2F\varepsilon$, wo ε das Potential*) von Cu gegen die äquivalent-normale Lösung von $CuSO_4$ bei 18°, oder die in der Richtung $Cu \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ arbeitende elektromotorische Kraft (welche man oft kurz mit dem Symbol $\varepsilon_{Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}}$ andeutet). Die Wärmeabsorption aus der Umgebung bei dem isotherm und umkehrbar verlaufenden Vorgange (Peltierwärme an der Metallflüssigkeitsgrenze) beträgt $2FT\frac{d\varepsilon}{dT}$ pro g-Atom Kupfer. Es gilt nun die Helmholtzsche Gleichung

$$2F\varepsilon = q + 2FT\frac{d\varepsilon}{dT}.$$

*) Wir benutzen hier die Ostwaldsche Zählung.

Wir haben $2F\varepsilon = -(2 \cdot 96540 \cdot 0{,}58)$ Joules $= -(2 \cdot 96540 \cdot 0{,}58 \cdot 0{,}2391)$ cal $= -26800$ cal*)

nach den Messungen von Labendzinski. Weiter ist nach den Messungen von Bouty[122]) und Gockel[123]) $2FT\frac{d\varepsilon}{dT} = -(2 \cdot 96540 \cdot 291 \cdot 0{,}000756)$ Joules

$= -10200$ cal.

(Temp.-Koeffizient beobachtet bei 20°.)

Daher $q = -26800 + 10200$

$= -16600$ cal.

Der „Ionisierung" des metallischen Kupfers (zum Cuprisalz) in äquiv.-normaler $CuSO_4$-Lösung bei 18° entspricht also eine Zunahme der gesamten inneren Energie von 16600 cal pro g-Atom. Findet nun an einer in eine äquiv.-normale $CuSO_4$-Lösung bei 18° eintauchenden Kupferanode elektrochemische Auflösung von metallischem Kupfer zum gelösten Cuprisulfat isotherm und umkehrbar statt, so ist die Grenze Anode | Flüssigkeit der Sitz der folgenden Energieumwandlungen:

Wärmeabgabe an die Umgebung = 10200 cal
Verbrauch von elektrischer Energie = 26800 cal } pro 1 g-Atom Cu
Zunahme der „chemischen" Energie = 16600 cal

d. h. es wird die verfügbare elektrische Energie, 26800 cal, aufgebraucht und in 10200 cal thermischer Energie und 16600 cal chemischer Energie umgewandelt.

Betrachten wir umgekehrt den entsprechenden isotherm und umkehrbar verlaufenden Kathodenvorgang, wobei metallisches Cu aus der Lösung abgeschieden wird, so werden 10200 cal thermischer Energie und 16600 cal chemischer Energie aufgebraucht und in 26800 cal elektrischer Energie umgewandelt.

Cupro-Cupri-Gleichgewicht bei Vorhandensein von metallischem Kupfer. Formeln der Cuprohalogenkomplexe. Formel und Entladungspotential des Cuprokations.

Da das Kupfer noch eine zweite Art von elementaren Kationen, nämlich Cuproionen, bilden kann, so ist es von großer Wichtigkeit für die Chemie des Kupfers, auch das elektrolytische Potential zu bestimmen, welches dem Vorgange Kupfermetall ⟶ Cuproion entspricht. In der Tat bildet die Bestimmung dieser Größe den zurzeit einzig gangbaren Weg, auf dem man zu einem Verständnis der Eigenschaften der Cuprosalze gelangen kann, die von denjenigen der Cuprisalze stark abweichen. Denn auf diese Weise allein kann man eine Kenntnis jener fundamentalen Gefälle der freien Energie gewinnen, durch die die Reaktionen des Cuproions vielfach geregelt und bestimmt werden. Dieses Problem hat sich nun als ein überaus schwieriges gezeigt. Versucht man z. B. eine reine wäßrige Lösung von Cuprochlorid herzustellen, so treten sofort zwei Störungen auf. Erstens findet Hydrolyse unter Ausscheidung von festem Cuprohydroxyd und Bildung von Salzsäure statt, und zweitens tritt eine teilweise Umwandlung des Cuprosalzes in eine mehr und eine weniger oxydierte Form, nämlich in Cuprichlorid und freies Kupfer, ein. Zu diesen mehr augenfälligen Störungen des einfachen Lösungs-

*) Da die Messungen auf höchstens 1 Proz. genau sind, sind die letzten Stellen abgerundet worden.

gleichgewichts gesellt sich nun eine weitgehende Komplexbildung, wodurch Cuprokationen unter Bildung von komplexen Cupro-Chlor-Anionen aufgezehrt werden. Sowohl über die Formel wie über die Menge dieser Komplexionen weiß man zunächst gar nichts. Da in die Untersuchung dieser Verhältnisse noch die Frage nach der Formel des Cuproions (ob $Cu^{\cdot}$ oder $Cu_2^{\cdot\cdot}$) einbezogen werden muß, so erhöht sich die Schwierigkeit des vorliegenden Problems. Seine erfolgreiche Lösung verdankt man wohl in erster Linie den geradezu meisterhaften Untersuchungen von Bodländer und Storbeck[32]), obwohl die wichtigen Arbeiten von Abel[34]), Luther[33]) und Abegg[128]) auch sehr viel dazu beigetragen haben.

Um die Methode darzulegen, durch die Bodländer und Storbeck die gestellte Aufgabe, d. h. die Bestimmung der Formel des Cuproions und seines Entladungspotentials gelöst haben, wird es nötig sein, etwas vorgreifend, die Hydrolyse der Cuprohaloide, das Cupro-Cupri-Ionengleichgewicht bei Vorhandensein von festem Cuprosalz, festem Cuprohydroxyd (-oxyd) und metallischem Kupfer, und die Bildung der komplexen Cuprohalogenionen hier zusammenhängend zu behandeln.

Ist nämlich ε das Entladungspotential bei der Ionenkonzentration c, so gilt:

$$E.P. = \varepsilon - \frac{0{,}058}{n} \log c,$$

d. h. wir müssen die Werte von n und c wissen, bevor wir das E. P. des Cuproions berechnen können. Wir können aber c nicht eher angeben, als wir sowohl die Formeln wie die Konzentrationen der gleichzeitig vorhandenen Komplexionen bestimmt haben.

Unter sorgfältigem Ausschluß von Luft haben Bodländer und Storbeck, ausgehend von reinem O_2-freiem Wasser und reinem Cuprochlorid, das Gleichgewicht zwischen festem Cuprochlorid, festem Cuprohydroxyd, festem Kupfer und wäßriger Lösung (enthaltend Cupri- und Cuprochlorid) bestimmt. Das gesamte Kupfer wurde elektroanalytisch, das Cuprikupfer titrimetrisch vermittels KJ und Thiosulfat, und das Gesamt-Chlor gravimetrisch bestimmt. Aus diesen Bestimmungen ließen sich das Cuprokupfer und die freie Säure (HCl) am besten berechnen. Als Mittel der bei Zimmertemperatur (20⁰) ausgeführten Bestimmungen wurden die folgenden Zahlen erhalten (Millimol pro Liter):

Ges.-Cu	$CuCl_2$	Ges.-Cl	CuCl (ber.)	HCl (ber.)
2,851	2,222	5,436	0,629	0,363.

Um nun in dieses verwickelte Gleichgewicht weiter einzudringen, muß man die Bildung der komplexen Cuprochlorionen studieren. Dieses Problem läßt sich zunächst durch Löslichkeitsbestimmungen angreifen. Die Löslichkeit von Cuprochlorid in Salzsäure und anderen Chloriden deutet sicher auf die Bildung von Komplexverbindungen hin. Quantitative Bestimmungen der Löslichkeit von Cuprochlorid in Salzsäure rühren von Le Chatelier[129]) und Engel[130]) her, eignen sich aber wenig für den vorliegenden Zweck. Aus den Bestimmungen von Abel[34]) lassen sich aber gewisse Schlüsse über die

Natur der Komplexe ziehen. Diese bilden sich aus den neutralen Cuprochloridmolekeln und den Chlorionen nach der Gleichung:

$$m\,CuCl + n\,Cl' \rightleftarrows (CuCl)_m\,Cl_n,$$

wenn man dem Cuprochlorid die Molekularformel CuCl zuschreibt, sonst nach der Gleichung

$$(CuCl)_m + nCl' \rightleftarrows (CuCl)_m\,Cl_n.$$

In beiden Fällen gilt, bei Anwesenheit von festem Cuprochlorid, die Gleichung

$$\frac{[Cl']^n}{[(CuCl)_m\,Cl_n]} = k,$$

wo die (molaren) Konzentrationen durch eckige Klammern angedeutet sind. Wegen des Fehlens freier Cupriionen in diesen Lösungen existiert das gesamte Kupfer als komplexes Cuprosalz (siehe weiter unten). Nimmt man eine vollständige elektrolytische Dissoziation dieser komplexen Cuprochlorwasserstoffsäure an, so kann man setzen: $[(CuCl)_m Cl_n]$ = Gesamt-Cu (in g-Atomen pro Liter), da $m = 1$ ist, wie aus den elektrischen Messungen von Bodländer und Storbeck folgt. Setzen wir weiter probeweise $n = 1$, dann ist $[Cl']$ = Gesamte Cl'-Konzentration, d. h. Cl'-Konzentration, wenn kein Cuprochlorid aufgelöst wäre (aus der Konzentration und dem Dissoziationsgrad der Salzsäure berechenbar) minus Konzentration des Cuprokupfers. In diesem Falle gilt die Gleichung

$$\frac{[Ges.\text{-}Cl'] - [Ges.\text{-}Cu]}{[Ges.\text{-}Cu]} = \text{konst.} = k_1.$$

Für diesen Ausdruck findet Abel nur bei kleineren HCl-Konzentrationen (0,04 bis 0,06 Mol/lit) Konstanz, was auf die Existenz des Ions $CuCl_2'$ in diesem Gebiet hindeutet.

Bei höheren HCl-Konzentrationen (etwa von $^1/_2$ bis 2 norm. HCl), ist andererseits der Ausdruck

$$\frac{[Ges.\text{-}Cl'] - [Ges.\text{-}Cu]}{\sqrt{[Ges.\text{-}Cu]}} = k_2$$

ziemlich konstant, was nur der Fall sein könnte, wenn $m = 2$ und $n = 2$, d. h. wenn das Komplexion die Formel Cu_2Cl_4'' besäße. Nach den Messungen von Bodländer und Storbeck dürfte in diesem Falle sehr wohl $n = 2$, nicht aber $m = 2$ sein. Wäre aber $m = 1$, $n = 2$ (Formel des Komplexions $CuCl_3''$), so müßte der Ausdruck

$$\frac{[Ges.\text{-}Cl'] - 2[Ges.\text{-}Cu]}{\sqrt{[Ges.\text{-}Cu]}} = k_3$$

konstant sein. In der Tat findet man für diesen Ausdruck eine ebenso gute, wenn nicht bessere Konstanz, so daß die Annahme von Bodländer und Storbeck, daß bei höheren Cl'-Konzentrationen das Komplexion $CuCl_3''$ gebildet wird, auch ihre Bestätigung in den Abelschen Zahlen findet, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich wird. Alle Konzentrationen sind in Molen pro Liter ausgedrückt (Temp. 15°):

Löslichkeit von Cuprochlorid in Salzsäure.

Konzentration von HCl	Ges.-Cl'	(Ges.-Cl') — (Ges.-Cu)	Ges.-Cu	k_1	k_2	k_3
0,0422	0,040	0,0389	0,0011	35,4	1,17	
0,052	0,049	0,048	0,00134	35,8	1,31	
0,063	0,059	0,058	0,00155	37,4	1,47	
0,0928	0,085	0,081	0,00455	17,8	1,20	
0,173	0,156	0,148	0,0077	19,2	1,69	
0,204	0,182	0,172	0,0103	16,7	1,69	
0,300	0,263	0,247	0,0162	15,2	1,94	
0,438	0,375	0,353	0,0221	16,0	2,37	
0,500	0,427	0,400	0,0270	14,8	2,43	
0,530	0,452	0,425	0,0275	15,4	2,56	2,39
0,610	0,510	0,476	0,0337	14,2	2,59	2,41
0,988	0,777	0,710	0,0671	10,6	2,74	2,48
1,27	0,945	0,851	0,0937	9,1	2,78	2,47
1,33	1,00	0,904	0,0963	9,4	2,91	2,60
2,07	1,370	1,190	0,181	6,6	2,80	2,37

Zur weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse haben Bodländer und Storbeck die Löslichkeit von Cuprochlorid in konzentrierteren Lösungen von KCl bestimmt. In diesen Lösungen sind beim Gleichgewichte keine Cu¨-Ionen nachweisbar, so daß wegen des Gleichgewichtes (siehe weiter unten), $\frac{[Cu^{\cdot}]^2}{Cu^{\cdot\cdot}}$ = konst., bezw. $\frac{Cu_2^{\cdot\cdot}}{Cu^{\cdot\cdot}}$ = konst., auch freie Cuproionen in merklicher Menge nicht vorhanden sein können. Deshalb kann man setzen (Komplexion) + (Komplexsalz) = (Gesamtes gelöstes Kupfer). Setzen wir nun voraus, daß das Komplexion die Formel $(CuCl)_m Cl$ besitzt. Wir können dann die zwei Salze KCl und $K(Cu_m Cl_{m+1})$ als gleich dissoziiert annehmen, so daß $\frac{[Cl']}{[(CuCl)_m Cl']} = \frac{\text{(Ges. freies KCl)}}{\text{(Ges. Komplexsalz)}}$. Nehmen wir nun $m = 1$ (wie aus den späteren elektrometrischen Messungen sich ergibt) an, so folgt: (Ges. freies KCl) = (Ges.-KCl) — (Ges.-Cu), und (Ges.-Komplexsalz) = (Ges.-Cu). Ist auch $n = 1$, wie angenommen, d. h. existiert in der Lösung das Komplexsalz $K(CuCl_2)$, so muß $\frac{\text{(Ges.-KCl)} - \text{(Ges.-Cu)}}{\text{(Ges.-Cu)}} = \text{konst.} = k_1$ sein.

In der folgenden Tabelle sind alle Konzentrationen in Molen pro Liter ausgedrückt, wobei, wie vorher, 1 Mol Kupfer = 63,6 g gesetzt wird:

Löslichkeit von Cuprochlorid in Chlorkaliumlösungen.

Temp.	Ges.[KCl]	Ges. [Cu]	k_1
18,3°	0,05	0,002411	19,74
16,0°	0,1	0,004702	20,27
16,0°	0,2	0,009458	20,15
19,2°	1,0	0,0970	9,31
16,4°	2,0	0,3840	4,21

Es ergibt sich aus dieser Tabelle, daß in den verdünnteren Lösungen (bis etwa 0,2-normal) das Komplexion (CuCl)Cl' gebildet wird. In den konzentrierteren Lösungen bilden sich ersichtlich Komplexionen von anderem Typus, wie z. B. (CuCl)2Cl', $(CuCl)_2 \cdot 2Cl'$ usw. Die Natur dieser Komplexionen wird sich aus den elektrometrischen Messungen ergeben.

Die Bestimmung der „Komplexkonstante“ k_1 erlaubt uns nun, das oben studierte Gleichgewicht (S. 505), das sich beim Zusammenbringen von festem Cuprochlorid mit reinem Wasser einstellt, genauer zu analysieren. Da der gesamte Chlorgehalt nur 0,005436-normal ist, so existiert in der Lösung der Komplex $(CuCl_2)'$, und wir haben im Mittel $\frac{[Cl']}{[CuCl_2']} = 20,2$. Von den 0,005436 Grammatomen Chlor sind 0,004444 in Form von Cuprichlorid, 0,000363 in Form von HCl und 0,000629 in Form von freien und komplexen Cuproverbindungen vorhanden. Die Berechnung der von dem Cuprichlorid gelieferten Chlorionen ist unsicher. Wenn nur Cuprichlorid vorhanden wäre, so könnte man seinen Dissoziationsgrad, nach Analogie mit $ZnCl_2$ und $BaCl_2$, zu etwa 0,9 annehmen. Nimmt man weiter eine „einfache“ Dissoziation des $CuCl_2$ in $Cu^{\cdot\cdot}$ und $2Cl'$ an (was vielleicht in der ziemlich verdünnten Lösung ungefähr zutreffen möchte), so liefert das $CuCl_2$ $0,002222 \cdot 2 \cdot 0,9$, d. h. 0,004 Chlorion. Die vollständig dissoziierte Salzsäure liefert 0,000363 Chlorion. Das freie Cuprochlorid würde, nach Analogie mit KCl, in einer Lösung, die 0,005436 Chlor enthält, zu 0,955 dissoziiert sein.

Ist x = Menge des in der Form von komplexen Ionen vorhandenen Kupfers, so ist $0,000629 - x$ = Menge des freien Cuprochlorids, und deshalb $(0,000629 - x) \cdot 0,955$ = Menge der von dem freien Cuprochlorid gelieferten Chlorionen. Die Gesamtmenge der freien Chlorionen ist darnach $0,00498 - 0,955\,x$. Es gilt deshalb $\frac{0,00498 - 0,955x}{x} = 20,2$, woraus $x = 0,00023$. Nimmt man an, daß das Komplexsalz ebenso wie das KCl zu 0,955 dissoziiert ist, so ist seine Gesamtmenge = 0,000241. Die Menge des gesamten freien Cuprochlorids ist daher $= 0,000629 - 0,000241 = 0,000388$. Die Konzentration der gesamten freien Chlorionen ergibt sich zu $0,00498 - (0,955 \cdot 0,00023) = 0,00476$. Besitzt das freie Cuprochlorid die Formel CuCl, so ist die Menge der freien $Cu^{\cdot}$-Ionen $= 0,000388 \cdot 0,955 = 0,000371$. Wir hätten dann für das Cupro-Cupri-Ionengleichgewicht die Gleichung

$$2Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu,$$

so daß bei Anwesenheit von festem Kupfer das Verhältnis $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2} = \text{konst.}$ sein würde.

Der Wert dieser Konstante berechnet sich darnach zu

$$\frac{0,002}{(0,000371)^2} = 1,45 \cdot 10^4.$$

Besitzt dagegen das freie Cuprochlorid die Formel Cu_2Cl_2, so wäre es ebenso wie das Cuprichlorid zu 0,90 dissoziiert, und die Menge der freien $Cu_2^{\cdot\cdot}$-Ionen wäre dann $0,5 \cdot 0,000388 \cdot 0,9 = 0,0001746$. In diesem Falle entspricht dem Gleichgewicht $Cu_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ bei Vorhandensein von festem Kupfer die Gleichung

$$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu_2^{\cdot\cdot}]} = \text{konst.} = \frac{0,002}{0,0001746} = 11,5.$$

Wir können deshalb nicht weiter vordringen, ehe wir die Formel der freien Cuproionen bestimmt haben. Die Entscheidung wurde nun von Bodländer und Storbeck auf folgende Weise versucht. Können wir die Konzentra-

tionen der Cupri- und Cuproionen beim Gleichgewicht variieren, so würde die Konstanz von $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2}$ oder $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu_2^{\cdot\cdot}]}$ die Entscheidung geben.

Man kann nun die Konzentrationen der Cupri- und Cuproionen beim Gleichgewichte dadurch variieren, daß man die Löslichkeit von Cuprochlorid in ganz verdünnten KCl-Lösungen, solange immer metallisches Cu als feste Phase auftritt, bestimmt. Würde man, wie vorher beschrieben, die Löslichkeit von Cuprochlorid in chlorionenreicheren Lösungen bestimmen, so würde durch weitgehende Bildung von komplexen Cuprochloranionen die Cuproionenkonzentration so stark herabgesetzt sein, daß nachweisbare Mengen von Cupriionen oder von metallischem Kupfer nicht auftreten können.

Die folgende Tabelle gibt das Resultat der diesbezüglichen Messungen wieder (Konz. in Millimolen pro Liter):

Löslichkeit von Cuprochlorid in verdünnten KCl-Lösungen.

Temperatur	KCl	Cuprikupfer	Ges. Kupfer	Cuprokupfer	Chlor
20°	0	2,222	2,851	0,629	5,436
19°	1	1,901	2,385	0,484	5,287
19°	2	1,571	2,150	0,589	5,614
19°	2,5	1,421	1,955	0,534	6,015
19°	3	1,523	1,983	0,460	6,247
16°	5	1,008	1,522	0,514	7,525
18°	10	0,475	1,236	0,761	11,735
20°	15	0,322	1,344	1,022	16,437
19°	20	0,324	1,446	1,122	21,356
19°	30	0,1308	1,761	1,630	31,911
18°	50	0,1088	2,411	2,302	nicht bestimmt

Die Berechnung der freien Cupri- und Cuproionen läßt sich auch hier nur annähernd ausführen.

Unter gewissen Annahmen über den Dissoziationsgrad α der Salze ergibt sich folgende Tabelle:

Löslichkeit von Cuprochlorid in verdünnten Chlorkaliumlösungen (Konz. in Millimol/Liter).

Konz. des KCl	α	[Ges. $KCuCl_2$]	[Cl′]	Freies Cuprochlorid (als CuCl ber.)	Freie Cuproionen (als Cu· ber.)	Freie [Cu··]
0	0,91	0,248	4,55	0,398	0,362	2,05
1	0,91	0,238	4,38	0,246	0,224	1,73
2	0,91	0,253	4,65	0,336	0,306	1,43
2,5	0,92	0,271	5,03	0,263	0,242	1,31
3	0,93	0,282	5,28	0,178	0,165	1,42
5	0,93	0,339	6,37	0,175	0,162	0,938
10	0,93	0,528	9,97	0,233	0,216	0,442
15	0,92	0,740	13,76	0,282	0,259	0,289
20	0,91	0,917	17,80	0,205	0,186	0,295
30	0,90	1,437	26,10	0,193	0,173	0,118
50	0,88	2,360	42,00	0,051	0,0499	0,0957

Aus diesen Zahlen ergeben sich aber doch keine konstanten Werte für $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2}$ oder $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu_2^{\cdot\cdot}]}$, was wohl der Unsicherheit der Berechnungen zuzuschreiben

ist. Es läßt sich deshalb die Formel des Cuproions nicht auf diese Weise auffinden. Aus den Werten für die rein wäßrige Lösung berechnen sich jedoch

$$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2} = 1{,}57 \cdot 10^4; \quad \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu_2^{\cdot\cdot}]} = 11{,}3,$$

während sich als Mittel der fünf ersten Versuche ergeben: $2{,}67 \cdot 10^4$, bezw. 12,2.

Potentialmessungen. Durch Potentialmessungen lassen sich die Formeln der Komplexsalze vollständig bestimmen, nicht aber die Formel des freien Cuproions.

Die allgemeine Formel des Komplexsalzes ist $(KCl)_n(CuCl)_m$, entsprechend dem Komplexanion $(CuCl)_m \cdot Cl_n$. Wir wollen nun zur Erläuterung der Methode annehmen, daß $m = 1$, und zunächst die weitere Annahme machen, daß die Formel des Cuproions $Cu^{\cdot}$ ist. Es gilt dann

$$CuCl_{n+1} \rightleftarrows Cu^{\cdot} + (n+1)\,Cl'.$$

Betrachten wir zwei Gefäße, a und b, welche beide zunächst dieselbe (nichtgesättigte) Lösung von Cuprochlorid in einem großen Überschuß von Chlorkalium enthalten. Es werde nun die Lösung im Gefäße a mit einer Lösung von KCl verdünnt, welche dieselbe Konzentration wie die ursprüngliche, zur Auflösung des Cuprochlorids benutzte Lösung besitzt, und zwar soll der Verdünnungsgrad $1 : \lambda$ sein. Das Cu existiert in beiden Lösungen praktisch vollständig als Komplexsalz, daher

$$[CuCl_{n+1}]_b = \lambda\,[CuCl_{n+1}]_a.$$

Die Gleichgewichtsbedingungen ergeben

$$\frac{[Cu^{\cdot}]_a \cdot [Cl']_a^{n+1}}{[CuCl_{n+1}]_a} = \frac{[Cu^{\cdot}]_b \cdot [Cl']_b^{n+1}}{[CuCl_{n+1}]_b} = k,$$

weshalb

$$\frac{[Cu^{\cdot}]_a}{[Cu^{\cdot}]_b} = \frac{[CuCl_{n+1}]_a}{[CuCl_{n+1}]_b} = \frac{1}{\lambda},$$

weil, wegen des großen Überschusses von KCl, praktisch

$$[Cl']_a = [Cl']_b.$$

Befindet sich nun in jeder Lösung eine Kupferelektrode, und werden die beiden Lösungen durch dieselbe (ursprüngliche) KCl-Lösung verbunden, so wird das Flüssigkeitspotential klein sein, und wir bekommen für die gesamte EMK. bei 18^0 $\varepsilon = 0{,}058 \log \lambda$, wobei das Kupfer im Gefäß b den positiven Pol bilden wird.

Wäre die Formel des freien Cuproions $Cu_2^{\cdot\cdot}$, so hätte man

$$2\,CuCl_{n+1} \rightleftarrows Cu_2^{\cdot\cdot} + 2\,(n+1)\,Cl'$$

und

$$\frac{[Cu_2^{\cdot\cdot}] \cdot [Cl^{\cdot}]^{2(n+1)}}{[CuCl_{n+1}]^2} = k.$$

Daraus würde sich ergeben

$$\frac{[Cu_2^{\cdot\cdot}]_a}{[Cu_2^{\cdot\cdot}]_b} = \frac{[CuCl_{n+1}]_a^2}{[CuCl_{n+1}]_b^2} = \frac{1}{\lambda^2}$$

und folglich

$$\varepsilon = \frac{0{,}058}{2} \log \lambda^2 = 0{,}058 \log \lambda$$

wie vorher.

Das heißt, ist die Formel des Komplexsalzes $(KCl)_n(CuCl)$, so wird die EMK. der gedachten Kette durch die Gleichung $\varepsilon = 0{,}058 \log \lambda$ gegeben, unabhängig von der Formel des freien Cuprokations.

Betrachten wir nun die allgemeine Formel $(CuCl)_m(KCl)_n$.

A. Cuproion einwertig. Wir haben

$$Cu_mCl_{m+n} \rightleftarrows mCu^{\cdot} + (m+n)Cl'$$

und

$$\frac{[Cu^{\cdot}]^m \cdot [Cl']^{m+n}}{[Cu_mCl_{m+n}]} = k,$$

daher, unter denselben Bedingungen wie oben,

$$\frac{[Cu^{\cdot}]_a}{[Cu^{\cdot}]_b} = \frac{[Cu_mCl_{m+n}]_a^{\frac{1}{m}}}{[Cu_mCl_{m+n}]_b^{\frac{1}{m}}} = \left(\frac{1}{\lambda}\right)^{\frac{1}{m}}$$

und

$$\varepsilon = \frac{0{,}058}{m} \log \lambda.$$

B. Cuproion zweiwertig. Wir haben nun

$$2\,Cu_mCl_{m+n} \rightleftarrows mCu_2^{\cdot\cdot} + 2\,(m+n)Cl'$$

und

$$\frac{[Cu_2^{\cdot\cdot}]^m\,[Cl']^{2(m+n)}}{[Cu_m\,Cl_{m+n}]^2} = k.$$

Deshalb

$$\frac{[Cu_2^{\cdot\cdot}]_a}{[Cu_2^{\cdot\cdot}]_b} = \frac{[Cu_mCl_{m+n}]_a^{\frac{2}{m}}}{[Cu_mCl_{m+n}]_b^{\frac{2}{m}}} = \left(\frac{1}{\lambda}\right)^{\frac{2}{m}}$$

und folglich

$$\varepsilon = \frac{0{,}058}{2} \log \lambda^{\frac{2}{m}} = \frac{0{,}058}{m} \log \lambda$$

wie im ersten Falle.

Ist nun $\lambda = 4$, so wird, wenn $m = 1$, d. h. wenn das Komplexsalz die Formel K_nCuCl_{n+1} besitzt, $\varepsilon = 0{,}058 \log 4 = 0{,}0348$ Volt sein. Wäre hingegen $m = 2$, dann müßte $\varepsilon = 0{,}029 \log 4 = 0{,}0174$ Volt sein. Ein Versuch, in dem der KCl-Gehalt beider Lösungen 0,1 war und die Kupfergehalte im Verhältnis 1:4 standen, ergab eine EMK. von 0,0351 Volt. Dieser Wert bedarf einer kleinen Korrektion von der Ordnung 0,0015 Volt (veranlaßt durch einen kleinen Unterschied des Chlorgehaltes der beiden Lösungen), so daß die EMK. $0{,}0351 - 0{,}0015 = 0{,}0336$ mit der theoretisch berechneten nahe übereinstimmt. Es folgt unzweifelhaft daraus, daß $m = 1$ ist.

Um nun den Wert von m auf diese Weise in konzentrierteren KCl-Lösungen zu ermitteln, wurde eine Kette gemessen, in der die beiden Lösungen für KCl ursprünglich 1-normal waren. Lösung a enthielt 0,0162 Mol Cuprochlorid (als CuCl berechnet), Lösung b 0,0485 pro Liter.

Die Löslichkeitsversuche haben ergeben, daß in den konzentrierten KCl-Lösungen $n = 2$.

Betrachten wir nun die zwei Möglichkeiten, $m = 1$ oder $m = 2$.

1) m = 1. Formel des Komplexsalzes: $K_2(CuCl_3)$. In diesem Falle enthält Lösung a nur $1 - (2 \cdot 0{,}0162)$, d. h. 0,9676 Mol Chlorkalium, Lösung b nur $(1 - 2 \cdot 0{,}0485) = 0{,}9030$ Mol Chlorkalium pro Liter.

Aus der Gleichgewichtsgleichung

$$k\,[CuCl_3''] = [Cu^{\cdot}] \cdot [Cl']^3$$

folgt

$$\frac{[Cu^{\cdot}]_a}{[Cu^{\cdot}]_b} = \frac{[CuCl_3'']_a}{[CuCl_3'']_b} \cdot \frac{[Cl']_b^3}{[Cl']_a^3},$$

weshalb

$$\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{0{,}0486 \cdot (0{,}9676)^3}{0{,}0162 \cdot (0{,}9030)^3} = 0{,}0328 \text{ Volt},$$

wenn wir annehmen (was ungefähr zutrifft), daß das Komplexsalz und das KCl in beiden Lösungen gleich stark dissoziiert sind, so daß für die Konzentrationen der Ionen diejenigen der Salze eingesetzt werden können. Die Annahme der Formel $Cu_2^{\cdot\cdot}$ für das Cuproion hätte (wie oben dargelegt) zu demselben Resultat, nämlich $\varepsilon = 0{,}0328$ geführt.

2) m = 2. Formel des Komplexsalzes: $K_2(Cu_2Cl_4)$. In diesem Falle bindet ein Atom Kupfer nur eine Molekel KCl, und die Chlorkaliumgehalte der beiden Lösungen sind 0,9838 und 0,9515. Beide Annahmen für die Formel des freien Cuproions führen zum Resultat

$$\varepsilon = \frac{0{,}058}{2} \log \frac{[Cu_2Cl_4'']_a}{[Cu_2Cl_4'']_b} \cdot \frac{[Cl']_b^4}{[Cl']_a^4} = \frac{0{,}058}{2} \log \frac{0{,}0486 \cdot (0{,}9838)^4}{0{,}0162 \cdot (0{,}9515)^4} = 0{,}0155 \text{ Volt.}$$

Für die EMK. der Konzentrationskette wurde nun 0,0285 Volt gefunden, was unzweideutig für die Annahme m = 1 spricht.

Wenn wir nun das Gefundene zusammenfassen, so bekommen wir folgendes Bild: Allgemeine Formel des Komplexsalzes:

$$(CuCl)_m(KCl)_n = K_n(Cu_m\,Cl_{m+n}).$$

A. Verdünntere KCl-Lösungen.

Aus den Löslichkeitsbestimmungen n = 1 }
Aus den Potentialmessungen m = 1 } Salz = $K(CuCl_2)$.

B. Konzentriertere KCl-Lösungen.

Aus den Löslichkeitsmessungen n = 2 (wahrscheinlich) } Salz = $K_2(CuCl_3)$
Aus den Potentialmessungen m = 1 (wenn n = 2) } wahrscheinlich.

Wir wollen jetzt eine zweite Art von Konzentrationsketten betrachten, welche uns den Wert von $\frac{m+n}{m}$ liefert. Man denke sich, wie vorher, zwei Gefäße a und b, aber diesmal sollen sie beide denselben Gesamtkupfergehalt (erhalten durch Auflösung von reinem Cuprochlorid in sauerstofffreier KCl-Lösung), jedoch einen verschiedenen Gesamtchlorgehalt besitzen, wobei in jedem Falle das Chlorkalium in großem Überschuß vorhanden sein soll. Wir können deshalb den Gehalt an dem Komplexion Cu_mCl_{m+n} als praktisch gleich in den beiden Lösungen setzen, weil in beiden Fällen die Komplexbildung als praktisch vollständig angesehen werden darf. In jeder Lösung befinde sich eine Cu-Elektrode, und es seien wie vorher die zwei Lösungen zu einer Kette verbunden. Wir können nun die Formel zur Berechnung der EMK. dieser Art von Ketten wie folgt ableiten:

1. Einwertiges Cuproion. Dann gilt, wie vorher,

$$[Cu^{\cdot}]^m \cdot [Cl']^{m+n} = k\,[Cu_mCl_{m+n}],$$

woraus folgt

$$\frac{[Cu^{\cdot}]_a}{[Cu^{\cdot}]_b} = \left\{\frac{[Cl']_b}{[Cl']_a}\right\}^{\frac{m+n}{m}},$$

und für die EMK. ergibt sich

$$\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot}]_a}{[Cu^{\cdot}]_b} = \frac{m+n}{m} \cdot 0{,}058 \cdot \log \frac{[Cl']_b}{[Cl']_a}.$$

2. Zweiwertiges Cuproion. Wir haben in diesem Falle

$$[Cu_2^{\cdot\cdot}]^m \cdot [Cl']^{2(m+n)} = k\,[Cu_m Cl_{m+n}]^2,$$

woraus wieder folgt

$$\frac{[Cu_2^{\cdot\cdot}]_a}{[Cu_2^{\cdot\cdot}]_b} = \left\{\frac{[Cl']_b}{[Cl']_a}\right\}^{\frac{2(m+n)}{m}}$$

und

$$\varepsilon = \frac{0{,}058}{2} \log \left\{\frac{[Cl']_b}{[Cl']_a}\right\}^{\frac{2(m+n)}{m}} = \frac{m+n}{m} \cdot 0{,}058 \log \frac{[Cl']_b}{[Cl']_a},$$

wie im Falle (1).

Für die Berechnung des Verhältnisses der Chlorionen müssen wir wissen, wieviel von dem Chlorkalium unter Bildung des Komplexsalzes gebunden wird, d. h. wir sollen eigentlich gerade das wissen, was wir beweisen wollen.

Wegen des großen Überschusses von Chlorkalium ist aber das Chlorionenverhältnis ziemlich unabhängig von der Komplexbildung. In der folgenden Tabelle ist die Berechnung so geführt, daß für jedes Kupferatom ein oder zwei Molekeln des Chlorkaliums als gebunden angesehen werden. Die den beiden Annahmen entsprechenden Werte von $\frac{[Cl']_a}{[Cl']_b}$ und die daraus abgeleiteten Werte von $\frac{m+n}{m}$ sind in der Tabelle angeführt:

Kupfergehalt (g-Atome)	KCl-Gehalt (Mol)		Cl'-Verhältnis (g-Atome)		ε Volt	$\frac{m+n}{m}$	$\frac{m+n}{m}$
	$[KCl]_b$	$[KCl]_a$	$\frac{[Cl']_b}{[Cl']_a}$	$\frac{[Cl']_b}{[Cl']_a}$			
0,00008	0,2	0,05	3,73	3,73	0,0680	2,05	2,05
0,0002	0,22	0,1	2,1	2,1	0,0374	2,00	2,00
0,00014	0,3	0,1	2,8	2,8	0,0524	2,01	2,01
0,00007	0,4	0,1	3,69	3,69	0,0734	2,23	2,23
0,05	2,0	0,642	3,0	3,2	0,0805	2,90	2,75
0,0425	2,0	0,66	2,87	3,02	0,0803	3,03	2,89

In den verdünnten KCl-Lösungen ist $\frac{m+n}{m} = 2$. Da sich aus den früheren Potentialmessungen $m = 1$ ergab, so folgt, in Übereinstimmung mit den Löslichkeitsmessungen, $n = 1$.

In den konzentrierteren Lösungen ist $\frac{m+n}{m} = 3$.

Dieses Resultat stimmt mit den aus den früheren Messungen sich ergebenden Werten $m = 1$, $n = 2$, überein, nicht aber mit der Annahme von Abel, daß in den konzentrierteren KCl-Lösungen $m = 2$ und $n = 2$.

Wenn auch durch diese Messungen die Formeln der komplexen Cuprochlorionen festgestellt sind, so hat sich doch die Frage nach der Formel des freien Cuproions nicht entscheiden lassen. Der Versuch, durch Variierung

der Cupro- und Cupriionenkonzentrationen die Konstanz des Verhältnisses $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2}$ oder $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu_2^{\cdot\cdot}]}$ zu prüfen, ist hauptsächlich deshalb mißlungen, weil durch unvermeidliche Unsicherheiten in der Berechnung der Konzentration der Komplexionen die Konzentration der in geringerer Menge vorhandenen freien Cuproionen nicht mit genügender Genauigkeit berechnet werden konnte. Bei dem Gleichgewicht $2Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ oder $Cu_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ ist die Konstante der entsprechenden Gleichung unabhängig von der Natur des Anions. Bodländer und Storbeck haben deshalb Versuche mit Cuprobromid gemacht, um auf diese Weise neue Werte für die betreffenden Konstanten zu erhalten. Das komplexe Bromür besitzt in Bromidlösungen eine geringere Konzentration als das entsprechende Chlorür in Chloridlösungen, so daß die Berechnung der Konzentration des „freien" Cuprokupfers sich im ersteren Falle günstiger gestaltet.

Es war zuerst nötig, die Formeln der komplexen Cuproionen zu bestimmen. Die darauf hinzielenden Versuche waren ähnlicher Art, wie die im vorigen besprochenen. Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die Löslichkeit von Cuprobromid in KBr-Lösungen. Die Konzentrationen sind in Millimolen pro Liter ausgedrückt.

Löslichkeit von Cuprobromid in Bromkaliumlösungen.

[KBr]	Cuprikupfer	Gesamtkupfer	Cuprokupfer	$\frac{[\text{Cuprokupfer}]}{[\text{KBr}]}$	$\frac{[\text{Cuprokupfer}]}{[\text{KBr}]^2}$
25	0,012	0,119	0,107	0,0043	0,00017
40	0,013	0,200	0,187	0,0047	0,00012
60	0,025	0,310	0,285	0,0047	0,00008
80	0,012	0,423	0,411	0,0051	0,000064
100	—	0,5836	0,5836	0,0058	0,000058
120	—	0,6934	0,6934	0,0058	0,000048
500	—	8,719	8,719	0,0174	0,000035

Es läßt sich daraus schließen, daß bei niedrigeren KBr-Konzentrationen die Formel des Komplexions $(CuBr)_m \cdot Br'$ ist. Bei höheren Konzentrationen bildet sich wahrscheinlich auch das Komplexion $(CuBr)_m \cdot Br'_2$, denn in diesem Falle würde $\frac{[Cu_m Br_{m+2}]}{[Br']^2} = \text{konst.}$ sein, d. h. das Verhältnis $\frac{[Cu_m Br_{m+2}]}{[Br']}$ würde mit wachsendem $[Br']$ zunehmen, wie es in der Tat der Fall ist.

Bestimmung von m (Potentialmessungen).

Konzentrationsketten mit gleichem Bromkalium- und verschiedenem Kupfergehalt (Konz. in Millimol/Liter).

[KBr]	Cuprokupfer a	Cuprokupfer b	ε Volt	$m = \frac{0{,}058}{\varepsilon} \log \frac{a}{b}$
500	2,2	1,15	0,0134	1,2
500	2,2	0,602	0,0270	1,2
500	2,2	0,315	0,0372	1,3

Daraus folgt mit großer Wahrscheinlichkeit $m = 1$.

Bestimmung von $\frac{m+n}{m}$.

Konzentrationsketten mit gleichem Kupfer- und verschiedenem Bromkaliumgehalt (Konzentration in Millimol/Liter).

Cuprokupfer	[KBr] a	b	ε Volt	$\frac{m+n}{m} = \frac{\varepsilon}{0{,}058} \log \frac{a}{b}$
0,4008	224	70	0,0518	1,765
0,5447	179	93	0,0362	2,20
0,5616	172	97	0,0305	2,11
0,960	499	216	0,0416	2,00

Es folgt hieraus $\frac{m+n}{m} = 2$, und deshalb $n = 1$, weil $m = 1$ ist. Die Formel des Komplexions ist dementsprechend $CuBr_2'$ in den verdünnteren Lösungen.

Bestimmung des Gleichgewichts Cuprobromid ⇄ Cupribromid + Kupfer, bei Anwesenheit von Cuprobromid und Kupfer als feste Phasen.

Entsprechend der geringeren Löslichkeit des Cuprobromids ist die Umsetzung von Cuprobromid in Cupribromid und Kupfer weit schwächer als die analoge des Cuprochlorids.

Bei Zimmertemperatur (18—20°) wurde im Mittel gefunden (Millimole pro Liter)

Brom	Gesamtkupfer	Cuprikupfer	Cuprokupfer
0,4320*)	0,3157	0,2096	0,1061

Formel des freien Cuproions.

Wir können nun die vorhergehenden Resultate zur Berechnung der Ionenverhältnisse verwerten. Bei Sättigung an Cuprobromid gilt für nicht zu bromreiche Lösungen

$$[CuBr_2'] = k_1 [CuBr] [Br'] = k [Br'] = 0{,}0047 [Br'] .$$

Für eine wäßrige Lösung, welche 0,4320 Millimole Br pro Liter, hauptsächlich als freie Br'-Ionen, enthält, hat man $[CuBr_2'] = 0{,}0047 \cdot 0{,}432 = 0{,}002$. Die Konzentration des nichtkomplexen Cuprobromids ist deshalb $0{,}106 - 0{,}002 = 0{,}104$ Millimol pro Liter. Da die Lösung in bezug auf Cupro- und Cupribromid zusammen etwa 0,0003-normal ist, so ist deren gemeinsamer Dissoziationsgrad ungefähr 0,96. Es folgt daher:

Konz. der freien Cuproionen = 0,0001 (Mole pro Liter).

Konz. der freien Cupriionen = 0,000202 (Mole pro Liter).

Dieser Wert für die Konzentration der freien Cuproionen ist ziemlich sicher, da in diesem Falle das Komplexsalz nur etwa 2 Proz. des gesamten Cuprokupfers ist.

*) Wären nur Bromide vorhanden, so hätte dieser Gehalt 0,5253 sein müssen. Wahrscheinlich enthielt die Lösung auch Bicarbonat, weil in CO_2-Atmosphäre gearbeitet wurde.

Haben die Cuprokationen die Formel $Cu^{\cdot}$, so folgt (bei Sättigung an Kupfer)

$$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2} = k = \frac{2{,}02 \cdot 10^{-4}}{10^{-8}} = 2{,}02 \cdot 10^4 .$$

Haben sie dagegen die Formel $[Cu_2^{\cdot\cdot}]$, dann ist

$$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu_2^{\cdot\cdot}]} = k = \frac{2{,}02 \cdot 10^{-4}}{{}^1/_2 \cdot 10^{-4}} = 4{,}04.$$

Im Falle des Cuprochloridgleichgewichts berechneten sich die allerdings nicht so sicheren Werte

$$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2} = 1{,}57 \cdot 10^4 \text{ bezw. } 2{,}67 \cdot 10^4$$

$$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu_2^{\cdot\cdot}]} = 11{,}3 \text{ bezw. } 12{,}2.$$

Der Vergleich spricht doch mit hoher Wahrscheinlichkeit für die Formel $Cu^{\cdot}$.

Dieser Schluß läßt sich noch auf andere Weise verstärken. Betrachtet man z. B. die Konzentrationskette

Cu | CuCl (fest), 0,1 KCl | 0,1 KBr, CuBr fest | Cu,

so ergibt sich, unter der Annahme der Einatomigkeit der Cuproionen, für die EMK. der Kette (18°)

$$\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{K_{Cl} \cdot [Br']}{[Cl'] \cdot K_{Br}},$$

wo K_{Cl} und K_{Br} die Löslichkeitsprodukte von CuCl und CuBr sind. Greifen wir auf die Versuche über die Löslichkeit von CuBr in Wasser zurück, so war [Gesamtbrom] = 0,432 Millimole und $[CuBr_2'] = 0{,}002$ Millimole, deshalb [Gesamtbrom als Cupro- und Cupribromid] = 0,428 Millimole. Nimmt man 0,96 als den gemeinsamen Dissoziationsgrad dieser Salze an, so folgt daraus, $[Br'] = 0{,}411$ Millimole, und daher

$$K_{Br} = [Cu^{\cdot}] \cdot [Br'] = 0{,}000411 \cdot 0{,}0001 = 4{,}11 \cdot 10^{-8}.$$

Als Mittelwert aus den verschiedenen Versuchen berechnet man $4{,}15 \cdot 10^{-8}$.

Als Mittel der sechs ersten Versuche der Tabelle über die Löslichkeit von Cuprochlorid in den verdünnteren KCl-Lösungen (S. 509) berechnet sich K_{Cl} zu $1{,}2 \cdot 10^{-6}$.

Da die KCl-Lösung in der Kette 0,1-normal ist, so folgt

[nichtkomplexes KCl] = 0,1 — 0,0047 = 0,0953 Mol.

Auf ähnliche Weise findet man

[nichtkomplexes KBr] = 0,1 — 0,00058 = 0,09942 Mol.

Die Dissoziationsgrade von KCl und KBr sind gleich, daher $\frac{[KCl]}{[KBr]} = \frac{[Cl']}{[Br']}$.

Es folgt also

$$\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{1{,}2 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}09942}{4{,}15 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}0953} = 0{,}0858.$$

Gefunden wurde $\varepsilon = 0{,}0860$ Volt. Unter der Annahme, daß das Cuproion zweiatomig wäre, berechnet sich ε zu 0,744 Volt.

Entladungspotential des Cuproions.

Nachdem nun die Formel des Cuproions und die Ionenkonzentrationen bei dem Gleichgewicht $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ festgestellt sind, können wir das elektrolytische Potential, d. h. das Entladungspotential aus ionennormaler

Lösung, des Cuproions bestimmen. Beim Gleichgewicht zwischen metallischem Kupfer, Cupro- und Cupriionen ist die Spannung des Kupfers gegen die Cupriionen ebenso groß wie gegen die Cuproionen. Es seien

ε = Gleichgewichtspotential (EMK. Elektrode | Lösung),
ε_i = E. P. der Cupriionen,
ε_o = E. P. der Cuproionen,
i = Gleichgewichtskonzentration der Cupriionen,
o = Gleichgewichtskonzentration der Cuproionen.

Dann ist

$$\varepsilon = \varepsilon_i + \frac{0,0580}{2} \log i$$

und

$$\varepsilon = \varepsilon_o + 0,0580 \log o,$$

daher

$$\varepsilon_o = \varepsilon_i + \frac{0,0580}{2} \log \frac{i}{o^2}.$$

Setzen wir nach Wilsmore $\varepsilon_i = + 0,329$ (gegen H_2 | $H^{\cdot} = 0$), so hat man

für $i/o^2 = 2,02 \cdot 10^4$	$\varepsilon_o = + 0,454$
„ „ $= 1,57 \cdot 10^4$	$\varepsilon_o = + 0,450$
„ „ $= 2,67 \cdot 10^4$	$\varepsilon_o = + 0,457$,

also im Mittel: $\varepsilon_o = + 0,454$ Volt.

Daraus ergibt sich im allgemeinen für die Entladungsspannung ε_h des Cuproions aus einer Lösung von der Konzentration $[Cu^{\cdot}]$ (Mol pro Liter) bei 18°:

$$\varepsilon_h = + 0,454 + 0,058 \log [Cu^{\cdot}].$$

Es muß aber betont werden, daß Luther einen abweichenden Wert für das Verhältnis $[Cu^{\cdot\cdot}]/[Cu^{\cdot}]^2$ beim Gleichgewicht mit Kupfer erhalten hat.

Er hat schwefelsäurehaltige Lösungen von $CuSO_4$ im luftfreien Raume ins Gleichgewicht mit Kupfer gebracht und das vorhandene Cuprosulfat mit Permanganatlösung titriert. Indem er eine normale und vollständige Dissoziation des Cuprosulfats annahm, ergab sich bei 25° $[Cu^{\cdot\cdot}]/[Cu^{\cdot}]^2 = 1,5 \cdot 10^6$.

Daraus folgt für das Entladungspotential des Cuproions:

$$\varepsilon_h = + 0,51 + 0,058 \log [Cu^{\cdot}].$$

Gegen die Annahme einer normalen Dissoziation des Cuprosulfats sprechen aber die Resultate von Abel und Bodländer so stark, daß wohl zurzeit dem Bodländerschen Wert für das Entladungspotential der Vorzug gegeben werden muß, wobei aber die Richtigkeit dieses Wertes ersichtlich von der Genauigkeit der Zahl + 0,329 (E. P. des Cupriions) abhängt.*)

Jedenfalls ergibt sich, daß das Cuproion eine größere Entladungstendenz, ein edleres Potential, eine geringere Elektroaffinität besitzt, als das Cupriion. Damit hängt die Schwerlöslichkeit der Cuprosalze und ihre Neigung zur Komplexbildung zusammen (s. weiter unten).

Das Cupro-Cupri-Gleichgewicht bei Anwesenheit von Kupfer. Stabilität und Darstellbarkeit der Cuprosalze.

Die Untersuchung des Gleichgewichts $2Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ gibt uns sehr wichtige Anhaltspunkte für die Chemie der Cuprosalze. Zunächst ersieht man, daß es unmöglich ist, eine reine wäßrige und dabei vollkommen

*) Wäre das E. P. des Cupriions +0,344, wie einige Messungen von Bodländer es möglich erscheinen lassen, so würde das E. P. des Cuproions gleich +0,47 sein.

stabile Cuprosalzlösung zu bereiten. Es muß die Lösung auch Cuprisalz enthalten, ausgenommen natürlich den Fall, daß die Lösung in bezug auf metallisches Kupfer übersättigt ist. Je größer der Wert von $[Cu^{\cdot\cdot}]$ ist, desto größer darf $[Cu^{\cdot}]$ sein. Halten wir z. B. $[Cu^{\cdot\cdot}]$ konstant und erzeugen in der Lösung Cuprosalz durch irgendein Reduktionsmittel, so wird die Cuproionenkonzentration den durch die Gleichung $[Cu^{\cdot}]^2 = [Cu^{\cdot\cdot}]/2 \cdot 10^4$ gegebenen Wert nicht übersteigen können, denn sollte $[Cu^{\cdot}]$ einmal jenen Wert erreicht haben, so muß die Lösung bei fortgesetzter Reduktion metallisches Kupfer abscheiden. Ist z. B. $[Cu^{\cdot\cdot}] = 2$, so wird bei 18° der größtmögliche Wert von $[Cu^{\cdot}]$ 0,01 sein. Wegen der großen Neigung der Cuproionen zur Bildung von Komplexen kann man jedoch bei gegebener Cupriionenkonzentration eine viel größere Menge von gelöstem „Gesamtcuprosalz" erzeugen, als es bei normaler Ionisation des Cuprosalzes möglich wäre. Es folgt auch, daß bei gegebener Cupriionenkonzentration die größtmögliche Konzentration des gesamten gelösten Cuprosalzes desto größer sein wird, je größer die vorhandene Tendenz zur Bildung von Komplexionen (oder von sehr schwach dissoziierten Salzen) ist, d. h. je schwächer die Elektroaffinität des Anions ist.

Es wird nicht immer möglich sein, solange wenigstens Übersättigungserscheinungen ausgeschlossen sind, feste Cuprosalze aus wäßriger Lösung darzustellen. Betrachten wir z. B. die Cupri- und Cuprosalze irgendeines zweiwertigen Anions, A''. Seien L_i, L_0 die Löslichkeitsprodukte von $Cu^{\cdot\cdot}A''$ und $Cu^{\cdot}_2A''$. Ist nun $[Cu^{\cdot}]$ so weit gesteigert, daß Sättigung an Cu_2A eingetreten ist, so ist $[Cu^{\cdot}]^2 = \frac{L_0}{[A'']}$. Es muß aber $[Cu^{\cdot\cdot}] \geq k[Cu^{\cdot}]^2$ sein, so daß der gleichzeitige Wert von $[Cu^{\cdot\cdot}]$ durch die Ungleichung $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{k} \geq \frac{L_0}{[A'']}$ gegeben wird, d. h. $kL_0 \leq [Cu^{\cdot\cdot}][A'']$. Die Bedingung, daß dabei Sättigung an CuA noch nicht erreicht sei, ist daher $kL_0 < L_i$, oder $\frac{L_i}{L_0} > k$. Dies ist eine notwendige Bedingung für die Darstellung des festen Cuprosalzes aus stabiler Lösung. Diese Schlüsse betreffen nicht nur die Darstellbarkeit der Salze aus wäßriger Lösung, sondern auch ihre Stabilität im festen Zustande überhaupt. Denken wir uns die Lösung gleichzeitig an Kupfer, Cupro- und Cuprisalz gesättigt. Dann ist $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2} = \frac{L_i}{L_0}$. Aber es muß auch bei Gleichgewicht $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2} = k$. Nur im singulären Falle, daß $\frac{L_i}{L_0} = k$, werden diese beiden Bedingungen erfüllt sein. Ist $\frac{L_i}{L_0} > k$, d. h. $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2} > k$, so muß das feste Cuprisalz sich vollständig (unter Addition von Kupfer) in festes Cuprosalz umwandeln. Ist umgekehrt $\frac{L_i}{L_0} < k$, und daher $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2} < k$, so muß sich festes Cuprosalz vollkommen in festes Kupfer und festes Cuprisalz verwandeln (metastabile Zustände ausgeschlossen).

Wir wissen nun z. B. für $CuSO_4$, daß der Fall $\frac{L_i}{L_0} > k$ nicht vorkommt. Schließen wir den singulären Fall $\frac{L_i}{L_0} = k$ aus, so muß hier $\frac{L_i}{L_0} < k$ der Wahrheit entsprechen, das heißt, festes Cuprosulfat wird sich (bei Ausschluß von

metastabilen Zuständen) nicht aus wäßriger Lösung darstellen lassen, und der Vorgang Cu_2SO_4 (fest) $\longrightarrow$ Cu (fest) + $CuSO_4$ (fest) wird freiwillig unter Abnahme der freien Energie vor sich gehen. Mit anderen Worten, das feste Cuprosulfat würde ein instabiles, oder wenigstens metastabiles Gebilde darstellen.

Aus der Ungleichung $L_0 < \frac{L_i}{2 \cdot 10^4}$ folgt, daß die verhältnismäßig schwerlöslichen Cuprosalze am ehesten dargestellt werden können, was mit der Erfahrung übereinstimmt, denn wir kennen von den einfachen Cuprosalzen nur die schwerlöslichen: Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid usw. Wenn nicht die entsprechenden Cuprisalze sehr löslich sind, so werden wohl die festen leichtlöslichen Cuprosalze im allgemeinen instabil sein.

Wenn eine konzentrierte Cuprisulfatlösung bei höherer Temperatur mit metallischem Kupfer ins Gleichgewicht gebracht wird, so scheidet sich beim Abkühlen metallisches Kupfer in glänzenden Kristallen aus. Die Gleichgewichtskonstante $[Cu^{\cdot}]^2/[Cu^{\cdot\cdot}]$ muß danach mit wachsender Temperatur stark zunehmen, so daß der Vorgang $2Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ bedeutend exothermisch sein muß. Bei der Darstellung von Cuprosalzen aus wäßriger Lösung soll man deshalb bei höherer Temperatur arbeiten. Dies gilt natürlich nur für wahre Gleichgewichtszustände. Versucht man hingegen metastabile Verbindungen zu erhalten, so würde es im allgemeinen besser sein, bei niedriger Temperatur zu arbeiten, weil dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt wird.

Cupro-Cuprigleichgewichte bei Anwesenheit von freiem Anion. Darstellbarkeit und Stabilität der Cuprisalze. Wir können die Tendenz oder Triebkraft der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot} + \oplus$ auf folgende Weise berechnen. Bei der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu + 2\oplus$ gewinnen wir in maximo die Arbeit

$$2F\left\{(E.P.)_{Cu^{\cdot\cdot}} + \frac{0{,}058}{2} \log [Cu^{\cdot\cdot}]\right\}.$$

Für die Reaktion $Cu + \oplus \longrightarrow Cu^{\cdot}$ brauchen wir in minimo die Arbeit

$$F\{(E.P.)_{Cu^{\cdot}} + 0{,}058 \log [Cu^{\cdot}]\}.$$

Daraus folgt, daß die bei der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot} + \oplus$ in maximo zu gewinnende Arbeit, d. h. die derselben entsprechende Abnahme der freien Energie (gemessen in Voltcoulombs)

$$= F\left\{2(E.P.)_{Cu^{\cdot\cdot}} - (E.P.)_{Cu^{\cdot}} + 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}\right\}$$

$$= F\left\{+0{,}658 - 0{,}454 + 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}\right\}$$

$$= F\left\{0{,}204 + 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}\right\}.$$

Die Tendenz oder Triebkraft der Reaktion, gemessen als Abnahme der freien Energie (ausgedrückt in Voltcoulombs pro Faraday*)) ergibt sich daher zu $0{,}204 + 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}$.

Dieser Ausdruck besitzt eine fundamentale Wichtigkeit für die Chemie des Kupfers. Er gibt uns ein Maß für die Tendenz der Cupriionen, sich zu Cuproionen, unter Abgabe von positiven Elektronen (bzw. Aufnahme von negativen Elektronen) umzuladen. Allgemein gesagt, der obige Ausdruck stellt

*) F = 96540 Coulombs = 1 Faraday (elektrochemische Elektrizitätseinheit).

uns die Oxydationskraft der Reaktion Cuprisalz $\longrightarrow$ Cuprosalz dar. Wichtig ist es, zu bemerken, daß unter gewöhnlichen Bedingungen die Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$ von einer positiven Abnahme der freien Energie begleitet wird. Setzt man z. B. $[Cu^{\cdot\cdot}] = 1$, so wird der obige Ausdruck erst bei etwa $[Cu^{\cdot}] = 10^4$ anfangen, negativ zu werden. Es wäre dann

$$\frac{[Cu^{\cdot}]^2}{[Cu^{\cdot\cdot}]} = 10^{16}. \text{ Aber schon bei } \frac{[Cu^{\cdot}]^2}{[Cu^{\cdot\cdot}]} = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$$

ist die Lösung an metallischem Kupfer gesättigt. Würde selbst $[Cu^{\cdot\cdot}] = 10^{-5}$ sein, dann wäre die maximale $[Cu^{\cdot}]$-Konzentration etwa 10^{-6}, somit

$$0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]} = -0{,}116,$$

d. h. die Reaktion würde immer noch in der Richtung $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$ freiwillig verlaufen.

Befindet sich nun das Cupriion in Gegenwart von stark elektroaffinen Anionen, so ist die Triebkraft der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$ nicht groß genug, um unter gewöhnlichen Bedingungen die Anionen von ihren negativen Ladungen wegzureißen, oder genauer gesagt, die Anionen so weit zu freiem (nicht ionisiertem) Anionenstoff zu entladen, daß der Sättigungsgrad desselben überschritten wird. Es sind daher die Cuprisalze relativ stark elektroaffiner Anionen, wie SO_4, NO_3, F, Cl, Br usw., stabil in bezug auf die Reaktion: Cuprisalz $\longrightarrow$ Cuprosalz + entladenes Anion. Solche Salze lassen sich deshalb aus wäßriger Lösung leicht darstellen. Besitzen aber die Anionen eine relativ schwache Elektroaffinität, so kann es geschehen, daß die gleichzeitige Umladung der Cupriionen und Entladung der Anionen so weit fortschreitet, daß ein stabiles Auftreten des festen Cuprisalzes überhaupt unmöglich wird. Selbst wenn das Cuprisalz schwerlöslich ist ($[Cu^{\cdot\cdot}]$ klein), was im Gefolge hat, die Triebkraft $0{,}204 + 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}$ zu verkleinern oder umzukehren, geschieht es oft, daß durch eine noch kleinere Löslichkeit des entsprechenden Cuprosalzes, oder durch eine weitgehende Bildung von komplexen Cuproanionen, die genannte Triebkraft erhalten bleibt oder sogar weit verstärkt wird. Wir werden später bei der Betrachtung solcher schwachen Anionen, wie CN, SO_3 usw., höchst interessanten Fällen solcher Verhältnisse begegnen, wobei eine weitgehende Umladung von Cupri- zu Cuproionen unter gleichzeitiger Bildung von komplexen Cuprosalzen stattfindet. Hier wollen wir zunächst den Fall eines ziemlich schwachen Anions studieren, wo die Schwerlöslichkeit des Cuprosalzes die Hauptrolle spielt. Um ein Grammatom Jod aus dem ionischen in den nichtionischen Zustand überzuführen, d. h. um den Vorgang $J' \longrightarrow J + \ominus$ bei Sättigung an festem Jod zu bewirken, müssen wir in minimo die Arbeit

$$F\{0{,}520 - 0{,}058 \log [J']\} \text{ Voltcoulombs}$$

leisten.[131]) Bei dem Gesamtvorgange, $Cu^{\cdot\cdot} + J' \longrightarrow Cu^{\cdot} + J$ (fest), gewinnen wir deshalb in maximo die Arbeit

$$0{,}204 + 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]} - 0{,}520 + 0{,}058 \log [J']$$

oder

$$-0{,}316 + 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]} + 0{,}058 \log [J'],$$

ausgedrückt in Voltcoulombs pro Faraday.

Dieser Ausdruck bedeutet also das Gefälle der freien Energie, oder mit anderen Worten die Triebkraft oder „Affinität" des genannten Vorganges. Wegen des negativen Gliedes, $-0{,}316$, wird nun bei der größtmöglichen J'-Konzentration die Abnahme der freien Energie nur bei einem sehr großen Wert des Verhältnisses $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}$ positiv ausfallen. Mit anderen Worten, der Trieb der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$ wird den Gegentrieb der Reaktion $J \longrightarrow J'$ nur dann überwinden, wenn $[Cu^{\cdot}]$ äußerst klein ist (da $[Cu^{\cdot\cdot}]$ nicht viel gesteigert werden kann). Es ist wegen der Schwerlöslichkeit des Cuprojodids diese notwendige Bedingung gerade erfüllt. Bei Sättigung an Cuprojodid (18°) ist nämlich

$$[Cu^{\cdot}][J'] = 5{,}06 \cdot 10^{-12}$$

nach Bodländer und Storbeck[32]). Wir können jetzt den Wert von $[Cu^{\cdot\cdot}][J']^2$ bei Sättigung an Cuprojodid und Jod berechnen. Ist Gleichgewicht vorhanden, so muß die Änderung der freien Energie Null sein, daher

$$-0{,}316 + 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}][J']}{[Cu^{\cdot}]} = -0{,}316 + 0{,}058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}][J']^2}{5{,}06 \cdot 10^{-12}} = 0,$$

woraus folgt, $[Cu^{\cdot\cdot}][J']^2 = 10^{-5{,}84}$.

Es ist ersichtlich, daß wir selbst bei möglichst großer Steigerung von $[J']$ das Löslichkeitsprodukt von CuJ_2 nicht werden erreichen können. Es wird deshalb unmöglich sein (metastabile Zustände ausgeschlossen), festes Cuprijodid aus wäßriger Lösung darzustellen. Umgekehrt müssen bei 18° Cupriionen bei Gegenwart von Jodionen sich unter Abscheidung von festem Cuprojodid und festem Jod so weit zu Cuproionen umladen, bis das Produkt $[Cu^{\cdot\cdot}][J']^2$ auf den kleinen Wert $10^{-5{,}84}$ herabgesunken ist.

Es soll aber bemerkt werden, daß diese quantitativen Verhältnisse nur insoweit Geltung besitzen, als nicht etwaige andere, außer Betracht gelassene feste Verbindungen auftreten.

Schütteln wir Jod mit Cuprojodid und Wasser bei 18°, so wird, wie die obigen Betrachtungen zeigen, nur sehr wenig Cuprijodid (Cupriionen) in Lösung gebildet. Die gleiche Berechnung läßt sich auch bei Chlor und Brom durchführen. Um ein Grammatom Chlorion in den Zustand freien Chlors bei normalem Druck und 18° überzuführen, muß man die Arbeit

$$F\{1{,}417 - 0{,}058 \log [Cl']\} \text{ Voltcoulombs}$$

leisten, während, um ein Grammatom Bromion in den Zustand flüssigen Broms bei 18° überzuführen, die entsprechende Arbeit

$$F\{0{,}993 - 0{,}058 [Br']\} \text{ Voltcoulombs}$$

beträgt.

Bei Sättigung an Chlor (von normalem Drucke) und Cuprochlorid ergibt sich daher $[Cu^{\cdot\cdot}][Cl']^2 = 10$, weil nach Bodländer und Storbeck $L_{CuCl} = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$. Für Cuprobromid ist nach denselben $L_{CuBr} = 4{,}15 \cdot 10^{-8}$, woraus folgt, bei Sättigung an Cuprobromid und flüssigem Brom $[Cu^{\cdot\cdot}][Br']^2 = 10^{6{,}22}$.

Da diese beiden Werte die Löslichkeitsprodukte der entsprechenden Cuprihaloide ersichtlicherweise weit übersteigen, so ergibt sich der Schluß, daß festes Cuprobromid und festes Cuprochlorid durch die entsprechenden Halogene praktisch vollständig in die Cuprisalze umgewandelt werden und daß diese Cuprisalze sich in bezug auf die Reaktion Cuprisalz $\longrightarrow$ Cuprosalz + Halogen praktisch völlig stabil verhalten müssen.

Bei Sättigung an Cuprojodid und Jod haben wir oben aus elektrischen

Affinitätsmessungen das Produkt $[Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [J']^2$ gleich $10^{-5,84}$, d. h. gleich $0,14 \cdot 10^{-5}$ gefunden.

Dieses Resultat läßt sich nun mit der von Bodländer und Storbeck ausgeführten rein chemischen Untersuchung jenes Gleichgewichts vergleichen. Es sind in der Lösung das gesamte titrierbare Jod und das Gesamtkupfer ermittelt worden. Gefunden wurde:

Titrierbares Jod $= 0,02612$ Grammatom pro Liter,
Gesamtkupfer $= 0,01666$ " " ".

Das Kupfer ist als Cuprijodid und Cupritrijodid vorhanden, da wegen der Schwerlöslichkeit des Cuprojodids fast gar kein Cuprokupfer in Lösung geht. Aus Analogie mit $ZnCl_2$ dürfen wir die Cuprisalze als zu 80% dissoziiert annehmen. Somit haben wir als erste Gleichung

$$[J'] + [J_3'] = 0,01666 \cdot 1,6 = 0,02666.$$

Bei der Jodtitration ist nun folgendes zu beachten:

CuJ_2 gibt $CuJ + J$,
CuJ_6 gibt $CuJ + 5\,J$,
$Cu^{\cdot\cdot} + 2\,J'$ geben $CuJ + J$, d. h. jedes J' gibt $\frac{1}{2}\,J$,
$Cu^{\cdot\cdot} + 2\,J_3'$ geben $CuJ + 5\,J$, d. h. jedes J_3' gibt $\frac{5}{2}\,J$,
J_2 gibt $2\,J$.

Als zweite Gleichung haben wir deshalb

$$[CuJ_2] + 5[CuJ_6] + \tfrac{1}{2}[J'] + \tfrac{5}{2}[J_3'] + 2[J_2] = 0,02612.$$

Da die Lösung an Jod gesättigt ist, so ist $[J_2] = 0,00055$. Weiter ist

$$[CuJ_2] = \tfrac{1}{8}[J'] \text{ und } [CuJ_6] = \tfrac{1}{8}[J_3'].$$

Eliminieren wir somit $[J_2]$, $[CuJ_2]$, und $[CuJ_6]$ aus der zweiten Gleichung, so ergibt sich

$$[J'] + 5[J_3'] = 0,04003.$$

Aus dieser und der ersten Gleichung folgt

$$[J'] = 0,02332 \text{ und } [J_3'] = 0,00334.$$

Es ist nun

$$[Cu^{\cdot\cdot}] = 0,01666 \cdot 0,8 = 0,01333,$$

also

$$[Cu^{\cdot\cdot}][J']^2 = 0,01333 \cdot (0,02332)^2 = 0,7 \cdot 10^{-5}.$$

Mit Rücksicht auf die schwierigen und zum Teil unsicheren Berechnungen ist die Übereinstimmung zwischen diesem Wert und dem elektrometrisch bestimmten, $0,14 \cdot 10^{-5}$, eine ganz vorzügliche zu nennen.

Im vorigen haben wir gesehen, daß es unmöglich ist, eine stabile gesättigte Lösung von Cuprijodid herzustellen. Das feste Salz wird sich in festes Cuprojodid, festes Jod und eine nur sehr wenig Cuprisalz enthaltende Lösung umwandeln.

Wir haben hier drei Komponenten, Cu, J, H_2O, und vier Phasen, festes CuJ, festes Jod, Lösung und Dampf, deshalb nur einen Freiheitsgrad.

Bei gegebener Temperatur bleibt daher die Zusammensetzung der Lösung konstant. Fügen wir irgendwie hergestelltes festes Cuprijodid dem System hinzu, so wird es sich vollständig in festes Jod und festes Cuprojodid verwandeln können, d. h. das feste Cuprijodid ist instabil in bezug auf die letzterwähnten Körper. Durch ein genaues Studium der Lösungsgleichgewichte sind wir deshalb imstande, Schlüsse über die Stabilität von festen Körpern ziehen zu können. Die „kondensierte" Reaktion, CuJ_2 (fest) $\longrightarrow$ CuJ (fest) + J (fest) geht bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Abnahme der freien Energie vor sich, d. h. sie kann freiwillig und vollständig verlaufen. Ob sie das wirk-

lich tun **wird**, läßt sich mit den gegenwärtigen Mitteln der Thermodynamik nicht sagen, da wir dann in das bis jetzt dunkel gebliebene Gebiet der Zeitverhältnisse gelangen. Welches sind nun die Faktoren, die die Instabilität der Cuprisalze bedingen? Es sind 1. Schwerlöslichkeit der entsprechenden Cuprosalze, 2. leichte Bildung von komplexen Cuproanionen, 3. schwache Elektroaffinität des Anions, 4. Schwerlöslichkeit oder leichte Oxydierbarkeit des Anions. Es sind eben dies alles Faktoren, welche bei dem Vorgange $nCu^{\cdot\cdot} + nA' \longrightarrow nCu^{\cdot} + nA$ die Konzentrationen der Resultanten zu verkleinern streben. Wir können schließlich das Verhalten einer verdünnten wäßrigen Cuprijodidlösung bei isothermem Eindampfen, ganz wie es bei den Cuprosalzlösungen geschah, behandeln.[34]) Es besteht immer das Gleichgewicht

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,J' \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot} + J_2$$

und daher die Gleichung

$$[Cu^{\cdot\cdot}]^2\,[J']^2 = k\,[Cu^{\cdot}]^2\,[J_2].$$

Es seien nun L_i und L_o die Löslichkeitsprodukte des Cupri- und des Cuprojodids, und s der maximale Wert von $[J_2]$ (bei Sättigung an festem Jod).

Wird die Sättigungsgrenze von freiem Jod zuerst erreicht, dann gilt bei weiterer Einengung

$$[Cu^{\cdot\cdot}]^2\,[J']^2 = k\,[Cu^{\cdot}]^2 \cdot s,$$

oder

$$[Cu^{\cdot\cdot}]^2\,[J']^4 = k\,[Cu^{\cdot}]^2\,[J']^2 \cdot s.$$

Scheidet sich nun das feste Cuprojodid vor dem Cuprijodid aus, so haben wir bei diesem Punkte

$$L_i^2 > [Cu^{\cdot\cdot}]^2\,[J']^4 = k \cdot L^{o2} \cdot s$$

oder $\frac{L_i^2}{L_o^2} > ks$. Da die Zusammensetzung der Lösung sich bei weiterer Einengung nicht ändern kann, so stellt diese Ungleichung die Bedingung für die Unmöglichkeit eines stabilen Auftretens von festem Cuprijodid dar.

Wird die Sättigungsgrenze des festen Cuprojodids vor derjenigen des Jods erreicht, so hat man bei weiterer Einengung

$$[Cu^{\cdot\cdot}]^2\,[J']^2 = k\,\frac{L_o^2}{[J']^2} \cdot [J_2]$$

oder

$$[Cu^{\cdot\cdot}]^2\,[J']^4 = k\,L_o^2\,[J_2].$$

Scheidet sich nun das feste Jod vor dem Cuprijodid aus, so gilt bei diesem Punkte

$$L_i^2 > [Cu^{\cdot\cdot}]^2\,[J']^4 = k \cdot L_o^2 \cdot s$$

oder $\frac{L_i^2}{L_o^2} > ks$, wie im ersten Falle. Diese Ungleichung gibt uns daher die allgemeine Bedingung für die Instabilität des festen Cuprijodids.

Bei Sättigung an CuJ und Jod ergeben sich aus der **Bodländerschen** Untersuchung (Zimmertemperatur)

$$[Cu^{\cdot\cdot}] = 1{,}3 \cdot 10^{-2},\ [J'] = 2{,}3 \cdot 10^{-2}.$$

Da weiter

$$s = 5{,}5 \cdot 10^{-4},\ \text{und}\ L_o = 5 \cdot 10^{-12},\ \text{so folgt}\ k = 0{,}4 \cdot 10^{16}.$$

Die Größe von k zeigt, daß die Instabilität des Cuprijodids in erster Linie durch die Schwerlöslichkeit des Cuprojodids bedingt ist.

Oxydationspotentiale und das Luthersche Gesetz. Für die drei EMK.: $\varepsilon_{Cu^{\cdot\cdot} \to Cu^{\cdot}}$, $\varepsilon_{Cu^{\cdot\cdot} \to Cu}$, $\varepsilon_{Cu^{\cdot} \to Cu}$ gelten für ionennormale Lösungen die Werte in Volt (Oxydationspotentiale)

$$\varepsilon_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}} = 0{,}204$$
$$\varepsilon_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu} = 0{,}329$$
$$\varepsilon_{Cu^{\cdot} \rightarrow Cu} = 0{,}454.$$

Diese Zahlen stellen die Gefälle der freien Energie in Voltcoulombs pro Faraday dar, d. h. die Triebkräfte oder „Affinitäten“, womit die drei Vorgänge

$$Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot} + \oplus$$
$$Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu + 2\oplus$$
$$Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu + \oplus$$

in ionennormaler Lösung verlaufen.

Da wir den Vorgang $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu + 2\oplus$ sowohl direkt, wie auch mittelbar über die Stufe des Cuproions isotherm und umkehrbar ausführen können, so muß, weil die Änderung der freien Energie nur von den Endzuständen abhängt,

$$2F\varepsilon_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu} = F\varepsilon_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}} + F\varepsilon_{Cu^{\cdot} \rightarrow Cu}$$

oder

$$\varepsilon_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu} = \tfrac{1}{2}(\varepsilon_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}} + \varepsilon_{Cu^{\cdot} \rightarrow Cu})$$

sein.

Diese Beziehung bildet nur einen Spezialfall eines wichtigen von Luther entdeckten Gesetzes. Wir sehen in der Tat, daß

$$0{,}329 = \tfrac{1}{2}(0{,}204 + 0{,}454),$$

obwohl in diesem Falle die Übereinstimmung keine experimentelle Bestätigung des Gesetzes ergibt, denn wir haben früher den Wert von $\varepsilon_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}}$ aus den zwei anderen EMK. auf prinzipiell dieselbe Weise berechnet.

Könnten wir eine normale Cupriionenlösung zu einer normalen Cuproionenlösung reduzieren, so würden wir dadurch ein stärkeres Oxydationsmittel erhalten, weil das Oxydationspotential $\varepsilon_{Cu^{\cdot} \rightarrow Cu}$ größer als das Oxydationspotential $\varepsilon_{Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu}$ ist. Die normale Cuproionenlösung würde aber ein instabiles System darstellen, denn wie man aus dem Obigen leicht ersieht, entspricht in ionennormaler Lösung dem Vorgange $2Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ eine Abnahme der freien Energie von

$$F\{(2 \cdot 0{,}454) - 0{,}329\} = 0{,}579\,F$$

Voltcoulombs.

Schreiben wir die EMK mit negativen Zeichen, so bekommen wir die entsprechenden „Reduktionspotentiale“, oder die Tendenzen, womit die umgekehrten Vorgänge, wie $Cu^{\cdot} + \oplus \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ usw., verlaufen. Da

$$\varepsilon_{Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}} > \varepsilon_{Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}} > \varepsilon_{Cu \rightarrow Cu^{\cdot}}$$

ist, so bildet eine ionennormale Lösung von Cuproion ein stärkeres Reduktionsmittel als metallisches Kupfer.

Elektroaffinität des Cuproions. Vergleich der Elektroaffinitäten der beiden Wertigkeitsstufen. Das „absolute“ Potential einer Kupferelektrode bei 18° gegen eine normale Lösung von Cuproionen ergibt sich zu $+0{,}454 + 0{,}277 = +0{,}731$ Volt. Wir haben deshalb

$$+0{,}731 = -0{,}058 \log \frac{P}{23{,}9},$$

wo P den in Atmosphären gemessenen Lösungsdruck des „Cuprokupfers“*) bedeutet. Daraus berechnet sich $P = 2{,}4 \cdot 10^{-11}$ Atmosphären, während wir früher für den Lösungsdruck des „Cuprikupfers“ den Wert $3 \cdot 10^{-20}$ gefunden haben.

*) Unter „Cuprokupfer“ verstehen wir ein Kupfermetall, welches auf irgendeine Weise nur Cuproionen zu bilden vermag.

Man darf aber nicht daraus den Schluß ziehen, daß das Cuprokupfer unedler (elektropositiver) als das Cuprikupfer sei, oder, was dasselbe bedeutet, daß das Cuproion eine größere Haftintensität (Elektroaffinität) als das Cupriion besitze.

Bei der Ausscheidung eines Grammatoms Kupfer aus einer normalen Cupriionenlösung gewinnen wir in maximo die Arbeit 0,606 · 2F Voltcoulombs, bei der Ausscheidung eines Grammatoms Kupfer aus einer normalen Cuproionenlösung die kleinere Arbeit 0,731 · F Voltcoulombs. Ein g-Atom Cupriion läßt sich aber nicht mit einem g-Atom Cuproion vergleichen, denn wir müssen chemisch (und elektrochemisch) äquivalente Massen zu einer solchen Vergleichung benutzen, wenn wir die wirklichen Triebkräfte oder Freie-Energiegefälle berechnen wollen. Diese ausschlaggebenden Freie-Energiegefälle (gemessen in Voltcoulombs pro g-Äquivalent) sind daher für ionennormale Lösungen 0,606F und 0,731F. Es besitzt deshalb das Cuproion eine kleinere Elektroaffinität als das Cupriion. Dieser Schluß befindet sich in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der Cuprosalze, wie z. B. mit der viel schwereren Löslichkeit der Cuprohalogensalze, und mit der bedeutend ausgeprägteren Tendenz des Cuproions zur Bildung von Komplexionen. Das Cuproion steht eben den weniger elektroaffinen Quecksilber- und Silberionen näher, während das Cupriion sich mehr den stärker elektroaffinen Ionen der Eisengruppe nähert.

Betrachten wir nun einen isothermen und vollkommen umkehrbaren Lösevorgang an einer Kupferanode. Es müssen sich dann die Cupro- und Cupriionen in solchem Verhältnis bilden, daß das Gleichgewicht $2Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ immer erhalten bleibt. Nennen wir die entsprechenden Ionenkonzentrationen c_i und c_o, so gilt bei 18°

$$\frac{c_i}{c_o^2} = 2 \cdot 10^4 \qquad \text{oder} \qquad \frac{c_o^2}{c_i} = 0{,}5 \cdot 10^{-4}.$$

Es ergibt sich daraus

$$\frac{dc_i}{dc_o} = 4 \cdot 10^4 c_o = 283 \sqrt{c_i}.$$

Bei gewöhnlichen Konzentrationen wird deshalb viel mehr $Cu^{\cdot\cdot}$ als $Cu^{\cdot}$ gebildet. Zum Beispiel berechnet sich $dc_i/dc_o = 283$, wenn $c_i = 1$.

Unter diesen Umständen wird der anodische Vorgang hauptsächlich einer Bildung von Cupriion, d. h. einer Auflösung von 1 Mol Kupfer pro 2F Coulombs entsprechen, wie das in der Tat für Lösungen von Schwefelsäure oder Cuprisulfat + Schwefelsäure von v. Bolton[132]) gefunden wurde. Wird dagegen durch Bildung von schwer löslichen Cuprosalzen oder stark komplexen Cuproanionen oder durch schnelle Oxydation der Wert von c_o fortwährend äußerst klein gehalten, so muß der Wert von dc_i/dc_o auch sehr klein werden, d. h. der anodische Vorgang kann unter diesen Umständen fast vollständig der Auflösung von 1 Mol Kupfer pro F Coulombs entsprechen, wie z. B. v. Bolton für die elektrochemische Auflösung von Kupfer in Lösungen von Natriumthiosulfat, Salzsäure, Cyankalium, Jodkalium und Bromkalium fand. Im Falle von NaCl und KCNS änderten sich die Verhältnisse mit der Konzentration, d. h. in konzentrierteren Lösungen (n/1 bis n/50 bei NaCl, n/1 bis n/10 bei KCNS) löste sich das Kupfer als einwertiges Metall auf, während bei zunehmender Verdünnung (und deshalb bei zunehmendem Zerfall der Komplexionen) es mehr und mehr als zweiwertiges Metall in Lösung ging.

Aus der Gleichung $c_o^2/c_i = 0,5 \cdot 10^{-4}$ ergibt sich, daß $c_o = c_i$, wenn die Gesamtkationenkonzentration zehntausendstel-normal ist. Wird durch Bildung von schwerlöslichen oder komplexen Verbindungen die Gesamtkonzentration auf diesem Wert gehalten, so wird dann $dc_i/dc_o = 2$, oder es werden an der Anode zweimal soviel Cupri- als Cuproionen gebildet.

Sollen die zwei Arten von Kupferionen an der Anode in gleicher Menge entstehen, d. h. $dc_i/dc_o = 1$, so muß $c_o = 0,25 \cdot 10^{-4}$ und $c_i = 0,12 \cdot 10^{-4}$, und daher die Gesamtkationenkonzentration $= 0,37 \cdot 10^{-4}$ sein. Bei dieser Gesamtkonzentration ist die Arbeit, welche zur Bildung eines Cuprikations nötig ist, gleich der Arbeit bei der Bildung eines Cuprokations.

Es ergibt sich aus diesen Betrachtungen, daß das Verhältnis, nach welchem die elementaren Kupferionen an einer Kupferanode entstehen, von der in der Lösung herrschenden Konzentration abhängig ist, und daß bei abnehmender Gesamtkonzentration die Ionen von kleinerer Elektroaffinität in verhältnismäßig immer reichlicherer Menge gebildet werden. Dieses Resultat hängt damit zusammen, daß in diesem Falle die Ionen von kleinerer Haftintensität auch eine kleinere Elektrovalenz besitzen. Es läßt sich leicht allgemein beweisen, daß bei abnehmender Konzentration die Ionen von der kleineren Elektrovalenz immer reichlicher im Vergleich zu den Ionen von höherer Elektrovalenz entstehen müssen, vorausgesetzt natürlich, daß die betrachteten Vorgänge derart verlaufen, daß Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Ionenarten und dem Metall erhalten bleibt, d. h. daß sie reversibel sind.

Oxydierbarkeit der Cuprosalze. Die wäßrigen Lösungen von Cuprosalzen oxydieren sich sehr schnell an der Luft. Bei dieser Reaktion müssen $H^\cdot$-Ionen aufgebraucht werden, wie man aus der Gleichung $2Cu^\cdot + 2H^\cdot + O = 2Cu^{\cdot\cdot} + H_2O$ ersieht. Dem Vorgang $2Cu^\cdot \longrightarrow 2Cu^{\cdot\cdot}$ entspricht nun eine Zunahme der freien Energie von $2F\left\{0,481 + 0,058 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^\cdot]}\right\}$ Voltcoulombs.*) Nehmen wir eine normale Lösung von Cupriion, so muß bei Gleichgewicht mit Kupfer $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^\cdot]} = [Cu^\cdot] \cdot 2 \cdot 10^4 = 1,4 \cdot 10^2$ sein. Die Zunahme an freier Energie berechnet sich danach zu 1,21 F Voltcoulombs. Bei dem Vorgange $2H^\cdot \longrightarrow H_2$ (1 Atm.) findet eine Abnahme der freien Energie von $2F\{0,277 + 0,058 \log [H^\cdot]\}$*) Voltcoulombs statt. In neutraler Lösung ist $[H^\cdot] = 10^{-7}$, so daß in diesem Falle die Abnahme sich zu $(-0,258F)$ Voltcoulombs ergibt. Schließlich entspricht dem Vorgange $2H$ (1 Atm.) + O (1 Atm.) $\longrightarrow H_2O$ (flüssig) eine Abnahme der freien Energie von etwa 2,46 F Voltcoulombs. Es folgt daher für den Gesamtvorgang $2Cu^\cdot + 2H^\cdot + O$ (1 Atm.) $\longrightarrow 2Cu^{\cdot\cdot} + H_2O$ bei den angegebenen Konzentrationen eine Abnahme der freien Energie von insgesamt rund 1,0 F Voltcoulombs.

Aus dieser Berechnung ergibt sich, daß Sauerstoff von atmosphärischem Drucke die Cuprosalzlösungen leicht oxydieren muß, vorausgesetzt, daß keine „passiven Widerstände" im Wege stehen. Bei dieser Reaktion fungiert die Cuprosalzlösung als ein Reduktionsmittel und reduziert den gasförmigen Sauerstoff zu Wasser.

Ausscheidungspotentiale und Zersetzungsspannungen. Elektrolytische Trennung des Kupfers von anderen Metallen. Über die Kathodenpotentiale bei der Ausscheidung von metallischem Kupfer aus

*) Die Potentiale sind hier als „absolute" Potentiale angegeben.

wäßrigen Lösungen seiner Salze liegen Untersuchungen von Le Blanc[133]), Jahn[134]), Bose[35]), Heiberg[36]), Coehn[135]), Abel[136]), Spitzer[119]) und Foerster und Coffetti[31]) vor. Bei der Elektrolyse von Sulfat- oder Nitratlösungen hat Bose ein erstes Ansteigen der Zersetzungsspannungskurve beobachtet, welches etwa 0,1 Volt unter dem schließlichen Zersetzungspotential liegt. Bei der weiteren Verfolgung dieser Erscheinung seitens Heiberg hat es sich herausgestellt, daß dieser erste Zersetzungspunkt verschwindet, wenn man den Versuch mehrmals wiederholt. Sättigt man jedoch die Lösung zuerst mit Kupfer, so wird der erste Zersetzungspunkt noch ausgeprägter. Die wahrscheinliche Erklärung dieser Resultate hat schließlich Abel gegeben. Besteht in der Lösung das Gleichgewicht $2Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$, so entsprechen den Vorgängen $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu$ gleiche EMK. Ist aber der Gehalt an $Cu^{\cdot}$ kleiner als dem obigen Gleichgewichte entspricht, so wird eine kleinere EMK. den Vorgang $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$ hervorrufen. Dies wird wohl gewöhnlich der Fall sein, so daß der erste Zersetzungspunkt der teilweisen Umladung der Cupriionen entspricht. Das Verschwinden dieser Erscheinung, wenn man den Versuch mehrmals wiederholt, erklärt sich dann durch die Herstellung des Gleichgewichts $2Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ in der Nähe der Kathode.

Ist die Lösung an $Cu^{\cdot}$ übersättigt, so tritt der Vorgang $Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu$ leichter, d. h. bei kleinerer EMK. als der Vorgang $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu$ ein. Das starke Hervortreten des unteren Zersetzungspunktes, wenn man die Lösung vorher mit Kupfer behandelt, ließe sich daher möglicherweise durch eine Übersättigung an $Cu^{\cdot}$ erklären, jedenfalls nicht durch die Annahme einer Umladung $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$.

Die Kathodenpotentiale bei Ausscheidung von Metallen sind im allgemeinen durch die Potentiale, welche die Metalle gegen die Lösungen zeigen, bestimmt. Wäre der Vorgang vollkommen umkehrbar, so würden die beiden Werte genau übereinstimmen (Theorie von Le Blanc und Nernst). Gewöhnlich kommen aber Diffusionsvorgänge ins Spiel, so daß das Ausscheidungspotential von der Stromdichte abhängig ist.

Die folgende Tabelle gibt, nach den Messungen von Foerster und Coffetti, die Kathodenpotentiale bei Ausscheidung von Kupfer aus einer normalen $CuSO_4$-Lösung (20°) wieder:

Stromdichte (Amp./qcm) · 10^4	0,0	0,45	2,27	4,5	9,1	22,7	45,5	91
Kathodenpotentiale ε_h in Volt	+0,308	301	298	290	274	267	255	239.

Bei diesen Messungen wurde der Elektrolyt stark gerührt.

Spitzer hat die Kathodenpotentiale bei Ausscheidung von Kupfer aus KCN-Lösungen bestimmt (Temp. 18°). Die folgende Tabelle enthält seine Resultate für eine 0,1 n-(CuCN + 2KCN)-Lösung:

Stromdichte (Amp./qcm)	ε_h Volt	Stromausbeute (Proz.)
0	—0,610	—
0,001	—0,77	58,0
0,003	—1,12	65,0
0,005	—1,17	44,0
0,0075	—1,20	35,4
0,010	—1,21	15,2
0,020	—1,26	10,6

Die Kathodenpotentiale sind hier negativ (d. h. es wird bei der Ausscheidung Arbeit verbraucht) wegen der äußerst kleinen Konzentration der Kupferionen in den stark komplexen Cyankaliumlösungen.

Das rapide Ansteigen der Ausscheidungsarbeit und das rapide Sinken der Stromausbeute mit wachsender Stromdichte deuten auf ziemlich große Reaktionswiderstände hin, wodurch die Nachlieferung von Kupferionen verlangsamt wird.

Wegen der Verschiedenheit der Kathodenpotentiale lassen sich die Metallionen verschieden leicht abscheiden. Darauf basiert die Methode der elektrolytischen Trennung der Metalle bei auswählender Spannung. So konnte Freudenberg[137]) mit einer EMK. von 1,3—1,4 Volt Silber aus salpetersaurer Lösung quantitativ ausscheiden, ohne eine nachweisbare Menge von Kupfer mit auszufällen. Auf ähnliche Weise ließ sich Quecksilber mit 1,3 Volt (in salpetersaurer Oxydulsalzlösung) von Kupfer trennen. In einer schwefelsauren Lösung von $CuSO_4 + CdSO_4$ hat Freudenberg mit 2 Volt Kupfer quantitativ und völlig cadmiumfrei ausscheiden können. Mit einem einzigen Bleiakkumulator hat Denso[138]) auf ähnliche Weise (in saurer Sulfatlösung) Kupfer von Nickel und Cadmium quantitativ getrennt. In Cyankaliumlösung läßt sich, wie Kiliani[139]) zuerst gezeigt hat, die Trennung des Silbers oder Quecksilbers von Kupfer gut ausführen. Was die weitere Ausarbeitung der Kiliani-Freudenbergschen Methode für die Praxis der Elektronalyse anbetrifft, so sei auch hier auf die Untersuchungen von Heidenreich[140]), Revay[141]), Küster und v. Steinwehr[142]), L. G. Pollock[143]), O. Brunck[144]) und J. E. Root[145]) verwiesen. Es hat sich herausgestellt, daß bei der praktischen Ausführung solcher Trennungen verschiedene Faktoren mit berücksichtigt werden müssen, insbesondere der Einfluß, welchen das schon ausgeschiedene Metall manchmal auf das Ausscheidungspotential des anderen ausüben kann. Dieser Einfluß läßt sich wohl sehr oft auf die Bildung einer Legierung zurückführen, wodurch die freie Energie des Metalls in den festen Phasen geändert wird. Wie Spitzer[119]) gezeigt hat, läßt sich z. B. aus KCN-Lösung Kupfer von Zink wegen Ausscheidung von Messing nicht trennen. Ferner spielt auch die Temperatur eine wichtige Rolle. Nach Foerster[139a]) kann man bei 75° in saurer Sulfatlösung die elektroanalytische Bestimmung des Kupfers und seine Trennung von Nickel, Cadmium und Zink rasch, einfach und sicher durchführen. In neuerer Zeit wird bei der Elektroanalyse der Elektrolyt (oder die Elektroden) bewegt. Über diese Verfahren gibt Foerster[145a]) eine gute Übersicht. Die elektroanalytische Trennung des Cu bei auswählender Spannung hat durch diese Arbeitsweise eine reiche Ausdehnung erfahren.

Die folgende Tabelle[138]) gibt die Zersetzungsspannungen einiger Metallsalzlösungen in normaler Lösung bei 20° wieder. Sie mag das über die Kiliani-Freudenbergsche Methode Gesagte erläutern:

$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$NiSO_4$	$CuSO_4$	$AgNO_3$
2,54	2,24	2,09	1,48	0,7—0,9 Volt.

Metallammoniakate.

Komplexe Verbindungen mit komplexem Kation. Komplexe Cupri- und Cuprokationen. Das Cupriion hat eine große Tendenz sich mit Ammoniak und vielen substituierten Ammoniakmolekeln zu verbinden,

wobei komplexe Kationen ($Cu^{\cdot\cdot}nB$) entstehen, wo B eine neutrale Molekel wie NH_3, aliphatisches Amin, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Thiocarbamid, Aminosäure usw. bedeutet. Diese Tendenz steht im innigsten Zusammenhang mit der verhältnismäßig schwach elektroaffinen Natur des Kupferatoms. Die Komplexkationen sind in dieser Beziehung viel stärker als die einfachen Elementarionen, z. B. bilden sie leicht lösliche und relativ stark dissoziierte Komplexbasen $(Cu \cdot nB)(OH)_2$. Behandelt man festes Cuprihydroxyd mit Ammoniaklösung, so wird das Gleichgewicht

$$Cu(OH)_2 \text{ fest} \rightleftarrows Cu(OH)_2 \text{ gelöst} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 2OH'$$

gestört. Die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen verbinden sich mit den Ammoniakmolekeln zu komplexen Ionen, so daß, solange festes Hydroxyd anwesend ist, mehr OH'-Ionen gebildet werden müssen, um das Löslichkeitsprodukt konstant zu halten. Ist genügend Ammoniak vorhanden, so muß das feste Cuprihydroxyd verschwinden und man erhält eine Lösung des komplexen Cupriammoniakhydroxyds.

Die Lösungen dieser komplexen Cupriionen besitzen eine tief indigblaue oder blauviolette Färbung, welche von derjenigen des einfachen Cupriions gänzlich verschieden ist.[146]) Die positive Natur der gebildeten Komplexionen läßt sich dadurch beweisen, daß im elektrischen Potentialgefälle die blaue Lösung sich nach der Kathode hin bewegt.

Im allgemeinen ist $n < 4$ in den festen Komplexsalzen, obwohl auch Fälle bekannt sind, wo $n = 5$ oder 6 ist. Es ist aber zurzeit keine Verbindung dargestellt worden, in der $n > 6$ ist. Diese Tatsache stimmt mit der allgemeinen Koordinationszahl von Werner überein.

Es existieren auch komplexe Cuprokationen, ($Cu^{\cdot} \cdot nB$), und entsprechende Salze. Wir dürfen wohl aus der schwächeren Elektroaffinität des Cuproions schließen, daß dasselbe eine noch größere Neigung zur Bildung von Komplexkationen besitzt. Einen bekannten Fall dieser Komplexbildung stellt die Löslichkeit von festem Cuprochlorid in Ammoniaklösung dar. Hier sieht man aus der größeren Löslichkeit des komplexen Cuproammoniakchlorids, daß mit der Komplexbildung eine Zunahme der Elektroaffinität parallel geht.

Cupriammoniakhydroxyde. Die tiefblaue Lösung des Cuprihydroxyds in Ammoniaklösung ist seit langem bekannt. Sie besitzt bekanntlich[147]) die Eigenschaft, Zellulose zu lösen, wobei sie stark oxydierend wirkt und die Zellulose in Oxyzellulose verwandelt. Im festen Zustande sollen die Verbindungen $3CuO \cdot 4NH_3 \cdot 6H_2O$[148]) und $CuO \cdot 4NH_3 \cdot 4H_2O$[149]) existieren. Es ist aber zweifelhaft, ob diese Formeln wirklichen chemischen Individuen entsprechen.

Dawson und Mac Crae[150]) haben das Teilungsverhältnis von Ammoniak zwischen Wasser und Chloroform bestimmt. Löst man nun Cuprioxyd in der wäßrigen Ammoniaklösung auf, so wird zur Bildung der komplexen Verbindung Ammoniak gebunden, und diese Abnahme der Konzentration des freien Ammoniaks läßt sich aus der gleichzeitigen Abnahme der Ammoniakkonzentration in der $CHCl_3$-Phase berechnen. Auf diese Weise ist die Existenz des Komplexions ($Cu^{\cdot\cdot}2NH_3$) und deshalb der komplexen Base $(Cu \cdot 2NH_3)(OH)_2$ bewiesen worden.

Ein weiteres Studium dieser Verhältnisse verdankt man Bonsdorff[151]). Mit zunehmender NH_3-Konzentration steigt die Leitfähigkeit der Lösung von Cuprihydroxyd in Ammoniak zuerst stark an und erreicht dann ein Maximum, um später langsamer zu fallen.

Die erste starke Zunahme der Leitfähigkeit entspricht wohl der Bildung von mehreren komplexen Cupriammoniakhydroxyden, welche bei höherem Ammoniakgehalt stärker elektrolytisch dissoziiert sind, entsprechend der zunehmenden Elektroaffinität der gebildeten Komplexionen. Die später eintretende Abnahme könnte vielleicht von der vergrößerten inneren Reibung der Lösung herrühren. Die starke Zunahme der OH'-Konzentration bei zunehmender NH_3-Konzentration wurde durch dilatometrische Messungen nach der Methode von Koelichen[152]) nachgewiesen. Die folgende Tabelle enthält einige der erhaltenen Zahlen:

$Cu(OH)_2$ gelöst (g-Äquiv./Liter)	NH_3 (Normalität)	(OH)'-Konzentration	(OH)'-Konzentration der reinen NH_3-Lösung (berechnet)
0 01	1	0,005787	0,00377
0,01	2	0,007204	0,00459
0,04	1	0,009924	0,00377
0,04	2	0,01533	0,00459

Die Bestimmung der Löslichkeit von $Cu(OH)_2$ in NH_3-Lösung gibt interessante Resultate. Sei L = Löslichkeitsprodukt von $Cu(OH)_2$, c = Gesamtkupferkonzentration (Mol/Liter), so können wir schreiben:

$$[Cu^{\cdot\cdot}]\,[OH']^2 = L$$
$$[Cu^{\cdot\cdot}]\,[NH_3]^n = kc,$$

weil, praktisch gesprochen, alles Kupfer als Komplexion vorhanden ist. Da man auch $[OH'] = 2c$ setzen kann, weil die OH'-Ionen fast ausschließlich den komplexen Cupriammoniakkationen entsprechen, so folgt

$$c = K \cdot [NH_3]^{\frac{n}{2}}, \quad \text{wo } K = \sqrt[3]{\frac{L}{4k}}.$$

Setzt man nun n = 2 und berechnet $[NH_3]$ nach Abzug von $2NH_3$ pro Mol Kupfer, so findet man die in der folgenden Tabelle gegebenen Werte von K:

Löslichkeit von $Cu(OH)_2$ in Ammoniak. Temp. 25°.

NH_3 (Normalität)	$Cu(OH)_2$ gelöst (g-Äquiv./Liter)	100 K
2,540	0,197	11,2
1,905	0,166	11,2
1,280	0,129	11,8
0,973	0,106	11,6
0,870	0,097	11,5
0,540	0,074	12,3
0,391	0,064	13,5

Die Löslichkeiten beziehen sich auf ein kristallinisches, aus der Lösung selbst durch Einengen ausgeschiedenes Cuprihydroxyd. Innerhalb eines gewisssen Konzentrationsgebietes scheint die Existenz des Komplexions $(Cu^{\cdot\cdot} \cdot 2NH_3)$ ziemlich sicher bewiesen zu sein, was mit den Resultaten von Dawson und Mac Crae übereinstimmt. Aus den Leitfähigkeits- und Hydroxylionenbestimmungen ist es jedoch wahrscheinlich, daß bei höheren NH_3-Konzentrationen auch noch höhere Cupriammoniakkomplexe existieren.

Thermochemische Messungen, betreffend die Neutralisation von komplexen Cupriammoniakhydroxyden in wäßriger Lösung sind von Bouzat[153]) ausgeführt worden. Eine Lösung von Péligots Hydroxyd (aus ammoniakalischer Lösung durch Alkalihydroxyd ausgefälltes $Cu(OH)_2$) in Ammoniak, welche 1 Mol CuO + 28 Mol NH_3 gelöst in 14 Litern enthielt, wurde durch verschiedene Säuren teilweise neutralisiert, wobei jede Säurelösung die dem Cuprihydroxyd äquivalente Menge Säure, gelöst in 4 Liter, enthielt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der erhaltenen Resultate:

1 Säure	2 Neutralisationswärme	3 Neutralisationswärme für CuO (gefälltes)*)	4 Diff.	5 Neutralisationswärme für $2NH_3$	6 Diff.
H_2SO_4	35,5	18,7	16,8	29,05	6,45
$2HCl$	32,1	15,0	17,1	24,9	7,2
$2HNO_3$	31,8	15,0	16,8	25,2	6,6
$2C_2H_4O_2$	30,0	12,4	17,6	23,8	6,2

Der Unterschied (Spalte 4) zwischen der Neutralisationswärme des gefällten $Cu(OH)_2$ und derjenigen der entsprechenden Menge des komplexen Hydroxyds in der Ammoniaklösung ist praktisch unabhängig von der Säure im Falle starker Säuren, wie man erwarten würde. Spalte 6 enthält die Unterschiede (Spalte 2) — (Spalte 5). Diese Unterschiede rühren hauptsächlich davon her, daß das Cupriammoniakhydroxyd stärker als Ammoniumhydroxyd dissoziiert ist, und bilden deshalb eine weitere Bestätigung der früher besprochenen Verhältnisse.

Cuproammoniakhydroxyd. Durch Einwirkung von metallischem Kupfer auf Cupriammoniakhydroxydlösungen, oder durch Auflösen von Cuprooxyd in Ammoniaklösung, erhält man farblose Lösungen, welche $(Cu^{\cdot} \cdot nNH_3)$ und das entsprechende Hydroxyd $(Cu \cdot nNH_3)(OH)$ enthalten. Genauere Untersuchungen über diese Lösungen sind noch nicht angestellt worden.

Cupri- und Cuproammoniaksalze. Cuprisalzlösungen geben bekanntlich mit relativ wenig Ammoniak Niederschläge, welche sich bei weiterem Ammoniakzusatz zu tiefblauen Lösungen auflösen. Die letzteren enthalten, gleichwie die Hydroxydlösungen, komplexe Cupriammoniakkationen und entsprechende Salze.

Reychler[154]) fand, daß Zusatz von 4 Molen NH_3 auf 1 Mol $CuSO_4$ (oder $Cu(NO_3)_2$) nur eine verhältnismäßig kleine Erniedrigung des Gefrierpunktes der Cuprisalzlösung bewirkte. Es müssen also die Molekeln des hinzugefügten Ammoniaks an vorhandene Lösungsbestandteile weitgehend gebunden werden. Derselbe Forscher hat auch Leitfähigkeitsmessungen an diesen Lösungen ausgeführt, jedoch ohne daß bestimmte Schlüsse über die Natur der vorhandenen Lösungsbestandteile daraus gezogen werden könnten.

Daß durch Zusatz von Ammoniak die einfachen Cuprikationen weitgehend entfernt (gebunden) werden, beweisen die Potentialmessungen (Potential Kupfer/Lösung) von Cl. Immerwahr[155]). In einer Lösung, welche in bezug auf Kupferelement 0,0053 n, in bezug auf Ammoniak 0,402 n war, berechnet sich z. B. bei 25° die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration zu 10^{-15} Mol pro Liter.

*) Im Original steht „CuO précipité".

Nach der dynamischen Methode hat Konowalow[156]) die Erniedrigung des Ammoniakteildruckes einer Ammoniaklösung untersucht, die durch Zusatz von verschiedenen Cuprisalzen verursacht wird. Seine Resultate lassen sich bei nicht zu hohen NH_3-Konzentrationen durch die Formel $H' = H(n - km)$ wiedergeben, wo

H = Teildruck des Ammoniaks in der rein wäßrigen Lösung
H' = „ „ „ bei Anwesenheit von Cuprisalz
n = Konzentration des Ammoniaks (Mol/Liter)
m = „ „ Salzes (Mol/Liter).

Im Falle der Cuprisalze besaß k ungefähr den Wert 4, was auf das Vorhandensein eines komplexen Salzes $(Cu \cdot 4NH_3)SO_4$ schließen läßt. Die von Konowalow untersuchten Lösungen enthielten nur wenig Cuprisalz und einen relativ großen Überschuß von Ammoniak.

Auch Gaus[157]) fand nach einer verfeinerten dynamischen Methode, daß der NH_3-Teildruck einer normalen NH_3-Lösung proportional der $CuSO_4$-Konzentration abnimmt, wie die folgenden Resultate zeigen:

Normale Ammoniaklösung und $CuSO_4$. Temp. 25°.

Mol $CuSO_4$ pro Liter	Tensionsabnahme (mm Hg)
0,0491	2,49
0,0982	5,02

Nehmen wir auch hier an[158]), daß eine ähnliche Formel wie diejenige von Konowalow gilt, so ist der Teildruck des Ammoniaks proportional seiner Konzentration, woraus folgt

$$\frac{1 - nc}{1} = \frac{13{,}45 - \delta}{13{,}45} \quad \text{oder} \quad n = \frac{\delta}{13{,}45\, c},$$

wo n = Zahl der Ammoniakmolekeln im Komplex,
δ = Tensionsabnahme,
13,45 = Teildruck einer normalen NH_3-Lösung bei 25° (nach Gaus),
c = Konzentration des Cuprisalzes in Mol/Liter.

Daraus berechnen sich die Werte n = 3,77 und 3,80, d. h. der Wert von n nähert sich 4, wie Konowalow fand.

Anstatt den Teildruck des Ammoniaks in der Gasphase zu bestimmen, haben Dawson und Mac Crae[159]) die Verteilung des Ammoniaks zwischen Chloroform und der wäßrigen Lösung untersucht, wobei sie der Änderung des Teilungskoeffizienten mit der Änderung der NH_3-Konzentration Rechnung getragen haben. Die folgende Tabelle zeigt die Art der Resultate und die Methode der Berechnung (P_{CHCl_3} = Chloroformlösung, P_{H_2O} = wäßrige Lösung):

Verteilung des Ammoniaks zwischen Wasser und Chloroform bei Anwesenheit von $CuSO_4$ (0,05 Mol). Temp. 10°.

NH_3-Konz. in P_{H_2O} (g/Liter) c_1	NH_3-Konz. in P_{CHCl_3} (g/Liter) c_2	Teilungskoeffizient bei entsprechender Konz. k	$\frac{\text{Mole gebund. } NH_3}{\text{Mole Cu}} = \frac{(c_1 - kc_2)/17{,}07}{0{,}05}$
5,427	0,0765	30,94	3,52
7,171	0,1317	30,89	3,64
8,931	0,1872	30,87	3,69
13,130	0,3273	30,57	3,66

Die nachfolgende Tabelle enthält die Werte, (Mole geb. NH_3)/Mole Cu, für eine 0,1 n $CuSO_4$-Lösung bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen NH_3-Konzentrationen:

NH_3-Konz. in H_2O (g/Liter)	10°	20°	30°
6	3,55	3,46	3,42
7	3,63	3,55	3,51
8	3,67	3,61	3,58
9	3,70	3,67	3,62

Die einfachste Deutung aller dieser Resultate wäre wohl die Annahme der Existenz eines Komplexions $Cu^{\cdot\cdot} \cdot 4NH_3$ (und des entsprechenden Salzes, $[Cu \cdot 4NH_3]SO_4$), welches sich bei zunehmender Temperatur oder abnehmender NH_3-Konzentration in einfachere Komplexe oder in einfache Cupriionen und freies Ammoniak dissoziiert. Locke u. Forssall [158]) haben einer angeblichen Fehlerquelle, nämlich der aussalzenden Wirkung des gelösten Salzes in einer nach der dynamischen Methode von Gaus ausgeführten Arbeit Rechnung getragen. Knallgas wurde zuerst durch die NH_3-Lösung und dann durch eine HCl-Lösung hindurch geschickt. Aus der Änderung der Leitfähigkeit der HCl-Lösung läßt sich die Menge des mitgeführten NH_3-Dampfes und daraus der NH_3-Teildruck berechnen. Die Korrektion für den Einfluß des gelösten Salzes wurde nach der Jahnschen Formel $\frac{S - S_1}{m^{2/3}} = K$ berechnet, wo $S = NH_3$-Konzentration in reinem Wasser, $S_1 =$ dieselbe in der Salzlösung, $m =$ Konzentration des Salzes. In diesem Falle wurde $S - S_1 = 0{,}1678\, m^{2/3}$ gefunden. Die folgende Tabelle enthält einige der erhaltenen Resultate:

$CuSO_4$-Konzentration: 0,1175 Mol/Liter. Temp. 25°.

Gesamte NH_3-Konz. (Mol/Liter)	Gebundenes NH_3 (Mol/Liter)	$\frac{[Geb.\ NH_3]}{[Cu]}$ unkorr. (Molenverhältnis)	$\frac{[Geb.\ NH_3]}{[Cu]}$ korr. (Molenverhältnis)
0,596	0,425	3,62	3,94
0,803	0,432	3,68	4,00
0,804	0,432	3,68	4,00
0,993	0,439	3,73	4,05
0,995	0,439	3,73	4,05

Auch für niedrigere Cu-Konzentrationen wurden ähnliche Werte gefunden (3,95 bis 4,03). Das Vorhandensein von Komplexen ($Cu \cdot 4NH_3$) in der wäßrigen Lösung darf daher als bewiesen gelten. Nach den Resultaten von Locke und Forssall scheint das Komplexion fast keine Dissoziation zu erleiden. In einer späteren Arbeit [159a]) hat Dawson jedoch gezeigt, daß die Annahmen von Locke und Forssall zum Teil unrichtig sind und daß sich das Komplexion, ($Cu \cdot 4NH_3$), in der Tat mit steigender Verdünnung dissoziiert.

Thermochemische Untersuchungen über die komplexen Cupriammoniaksalze sind von Bouzat ausgeführt worden. Die folgende Tabelle [160]) gibt die Wärmemengen (in cal) wieder, welche beim Zusatz von Ammoniak zu viertelnormalen Cuprisalzlösungen bei 10°—13° frei werden:

Mole NH_3 auf 1 Mol Salz	$CuCl_2$	Diff.	$CuSO_4$	Diff.	$Cu(C_2H_3O_2)_2$	Diff.
4	18,05		18,10		18,65	
		1,45		1,35		1,40
5	19,50		19,45		20,05	
		0,70		0,50		0,55
6	20,20		19,95		20,60	
		0,45		0,40		0,40
7	20,65		20,35		21,00	
		0,35		0,35		0,30
8	21,00		20,70		21,30	

Nach Zusatz von 4 Mole NH_3 auf ein Mol gelöstes Kupfersalz nehmen die freiwerdenden Wärmemengen bei weiterem Ammoniakzusatz verhältnismäßig wenig zu. Die Wärmemengen sind ziemlich unabhängig von der Natur des Anions, was auf eine Komplexbildung zwischen NH_3-Molekeln und $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen schließen läßt.

Das gleiche Resultat liefern die von Bouzat[161]) bestimmten Bildungswärmen der festen wasserfreien Komplexsalze aus festem wasserfreien Cuprisalz und trockenem Ammoniak, wie die folgenden Messungsergebnisse zeigen:

$$
\begin{aligned}
CuCl_2 + 2NH_3 &= (Cu \cdot 2NH_3)Cl_2 + 45{,}5 \text{ cal},\\
CuCl_2 + 4NH_3 &= (Cu \cdot 4NH_3)Cl_2 + 72{,}06 \text{ cal},\\
CuCl_2 + 6NH_3 &= (Cu \cdot 6NH_3)Cl_2 + 94{,}3 \text{ cal},\\
CuSO_4 + NH_3 &= (Cu \cdot NH_3)SO_4 + 23{,}5 \text{ cal},\\
CuSO_4 + 2NH_3 &= (Cu \cdot 2NH_3)SO_4 + 43{,}2 \text{ cal},\\
CuSO_4 + 4NH_3 &= (Cu \cdot 4NH_3)SO_4 + 73{,}7 \text{ cal},\\
CuSO_4 + 5NH_3 &= (Cu \cdot 5NH_3)SO_4 + 88 \text{ cal}.
\end{aligned}
$$

In den Fällen, wo ein Vergleich möglich ist (Salze mit 2 und 4 Molen NH_3), ergibt sich die Bildungswärme als ziemlich unabhängig von der Natur des Anions. Dieses Resultat steht in guter Übereinstimmung mit der Theorie von Werner, wonach entgegen den älteren Theorien (Blomstrand, Jörgensen) keine Ammoniakmolekeln an die Anionengruppe gebunden sind.

Komplexe Cuprisalze der Aminosäuren. Ein Zusatz von Aminosäuren wie Glykokoll, Alanin usw. zu wäßrigen Cuprisalzlösungen verursacht bekanntlich eine tiefblaue Färbung, welche stark an diejenige der Lösungen der komplexen Cupriammoniaksalze erinnert. Es werden komplexe Cuprikationen und entsprechende Komplexsalze gebildet. Daß die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration solcher Lösungen weitgehend herabgesetzt ist, beweist das Versagen verschiedener bekannter Fällungsreaktionen. Dasselbe läßt sich auch leicht durch Potentialmessungen beweisen.[162]) Wegen der amphoteren Natur der Aminosäuren sind die Verhältnisse ziemlich verwickelt.

In dieser Beziehung bieten die bekannten Cuprisalze der Aminosäuren ein besonderes Interesse. Diese Salze, z. B. Glykokollkupfer $Cu(NH_2CH_2COO)_2 \cdot H_2O$, und α-Alaninkupfer[163]), $Cu(CH_3 \cdot CH \cdot NH_2COO)_2 \cdot H_2O$, besitzen eine eigentümliche blauviolette Farbe, und ihre tiefblauen Lösungen werden durch Na_2CO_3, KOH, $K_4Fe(CN)_6$ und KCNS nicht, durch H_2S und Alkalisulfide nur unvollständig gefällt, so daß sie nur außerordentlich wenig freies Cuprion enthalten. Anschließend an die Theorie von Werner haben deshalb Bruni und Fornara[164]) z. B. dem Glykokollkupfer die Formel

$$\left[\begin{matrix} NH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \\ Cu \\ NH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \end{matrix}\right]$$

zugeschrieben. Nimmt man 4 für die Koordinationszahl des Cu-Atoms an, so würde diese Formel einen nichtdissoziierenden Komplex darstellen. Die Frage nach dem Wesen dieser sehr interessanten Salze ist von Ley[165] weiter verfolgt worden. Die sehr kleine elektrolytische Dissoziation der Lösungen von Glykokollkupfer ergibt sich aus den folgenden Leitfähigkeitsmessungen (25^0):

Verdünnung (Liter/g-Äquiv.):	32	64	128	256
Λ (Äquiv.-Leitf.):	0,20	0,38	0,52	0,90.

Dasselbe Resultat ergeben auch die Gefrierpunktsmessungen von Curtius[166]:

Prozentgehalt der Lösung	Gefrierpunktsdepression	Ber. Molekulargewicht
0,2497	0,03	188
0,4325	0,04	205
0,5644	0,05	214
0,6802	0,0[illegible]	215

Berechnet für $Cu(NH_2 \cdot CH_2 \cdot COO)_2$: 195,6. Nach der Auffassung von Ley sind diese Salze als „innere Komplexsalze" anzusehen, wobei die Aminogruppen, ähnlich wie die Ammoniakmolekeln der komplexen Cupriammoniaksalze, an das Cu-Atom durch sekundäre Valenzkräfte (Kontravalenzen) gebunden sind.

Diese Auffassung kann man durch die folgenden Formeln versinnbildlichen:

Cupriammoniakacetat

$$\begin{matrix} O \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagdown \\ Cu \lessdot \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} \\ \diagup \\ O \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$

Glykokollkupfer

$$\begin{matrix} O \cdot CO \cdot CH_2 \\ \diagdown \quad\quad | \\ Cu \lessdot \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \\ \diagup \quad\quad | \\ O \cdot CO \cdot CH_2 \end{matrix}$$

Eine ähnliche Analogie fand Ley zwischen dem Kupfersalz der Phenylaminoessigsäure und dem komplexen Cuprianilinacetat. Wahrscheinlich sind die Cuprisalze der Diäthylaminoessigsäure und der Piperidoessigsäure auch als „innere Komplexsalze" aufzufassen. Nach einer späteren Arbeit[166a] von Ley und Krafft liefern die Oxyamidine und verwandte Stoffe analoge „innere" Salze.

Cuprothiocarbamidsalze. Cuproxanthogenamidsalze. Mit Thiocarbamid bildet das Cupriion komplexe Kationen vom Typus $[Cu(Thi)_n]^{\cdot}$, wo n = 1, 2 oder 3, Thi = Thiocarbamid. Es sind auch Salze von anderem Typus, wie z. B. das Sulfat $[Cu_2(Thi)_5]SO_4 \cdot 2H_2O$ dargestellt worden. Das molekulare Leitvermögen dieser Salze steigt in verdünnten Lösungen abnorm an, was wahrscheinlich auf die Dissoziation der komplexen Kationen in weniger komplexe Kationen zurückzuführen ist. Es existieren auch Kationen vom Typus $[Cu(Thi)_2H_2O]^{\cdot}$ und entsprechende Salze. Wegen der Darstellung, Systematik und Eigenschaften dieser interessanten Komplexsalze, sowie der analogen Cuproxanthogenamidsalze sei auf die Abhandlungen von Rosenheim und Loewenstamm[167], Kohlschütter[168], Rosenheim und Stadler[168a] und Kohlschütter und Brittlebank[168b] hingewiesen.

Feste Metallammoniakate und Salze anderer komplexen Kupferkationen. Bisher sind eine große Zahl von solchen komplexen Salzen im festen Zustande dargestellt worden, ohne daß man genauere Kenntnisse über ihre Existenzbedingungen oder ihren Zustand in wäßriger Lösung besitzt. Es dürfte auch die Existenz einiger der beschriebenen Salze zweifelhaft sein, da exakte physikalisch-chemische Untersuchungen an sehr vielen dieser Salze noch ausstehen. Eine Ausnahme hiervon bilden die neueren Untersuchungen von Horn[182a, 190a, 190b, 203a]), welche ein genaueres Studium der komplexen Cupriammoniaksalze bezwecken. Es muß deshalb die Angabe ihrer Formeln genügen.

a) Metallammoniakate.

(Im folgenden ist a für NH_3 gesetzt worden.)

1. Chloride.

α) $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen.

$(Cu \cdot 6a)Cl_2$ [169]),
$(Cu \cdot 5a)Cl_2 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ [160]),
$(Cu \cdot 4a)Cl_2 \cdot 2H_2O$ [170]),
$(Cu \cdot 4a)Cl_2 \cdot H_2O$ [170]),
$(Cu \cdot 4a)Cl_2$ [161]),
$(Cu \cdot 2a)Cl_2 \cdot \frac{1}{4} H_2O$ [160]),
$(Cu \cdot 2a)Cl_2 \cdot 2NH_4Cl$ [171]),
$(Cu \cdot 2a)Cl_2$. [161, 170])

β) $Cu^{\cdot}$-Ionen.

$(Cu \cdot a)Cl$. [171])

2. Bromide.

α) $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen.

$(Cu \cdot 6a)Br_2$ [172]),
$(Cu \cdot 5a)Br_2$ [173]),
$(Cu \cdot 4a)Br_2$ [174]),
$(Cu \cdot 3a)Br_2$ [173]).
$2[(Cu \cdot 4a)Br_2] \cdot (Cu \cdot 2a)Br_2$. [175])

β) $Cu^{\cdot}$-Ionen.

$(Cu \cdot 3a)Br$ [176]),
$(Cu \cdot 2a)Br$ (?) [174]),
$(Cu \cdot a)Br$. [176])

3. Jodide.

α) $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen.

$(Cu \cdot 4a)J_2 \cdot H_2O$ [177, 180]),
$(Cu \cdot 4a)J_2 \cdot J_2$ [178]),
$Cu_3(a)_{10}J_6$ [179]), vielleicht aufzufassen als
$2[Cu_3{}^{J}_{a}]J \cdot [Cu \cdot 4a]J_2$. [180])

β) $Cu^{\cdot}$-Ionen.

$(Cu \cdot 2a)J$ [181]),
$(Cu_2 \cdot 4a)J_2 \cdot J_2$ [178]),
$Cu_2J_2 \cdot a \cdot 4H_2O$ [180a]),
$Cu_2J_6 \cdot 5a \cdot H_2O$. [180a])

3a. Fluoride.

$(Cu \cdot 4a)F_2 \cdot 5H_2O$. [181a])

4. Sulfocyanide.

α) $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen.

$(Cu \cdot 4a) \cdot (CNS)_2$ [176, 182, 182a]),
$(Cu \cdot 2a) \cdot (CNS)_2$. [182, 182a, 183])

β) $Cu^{\cdot}$-Ionen.

$(Cu \cdot a)CNS$ [176]),
$Cu_2(a)_5 \cdot (CNS)_2$ (?). [176])

5. Cuprochloride, Cuprojodide, Cuprocyanide.

Diese Salze sind doppelt komplex, indem sie sowohl ein komplexes Cuprikation sowie ein komplexes Cuproanion besitzen. Sie beanspruchen deshalb ein besonderes Interesse.

$(Cu \cdot 4a)^{\cdot\cdot}(CuCl_2)'_2 \cdot 2H_2O$ [171]),
$(Cu \cdot 4a)^{\cdot\cdot}(CuJ_2)'_2$ [174]),
$(Cu \cdot 4a)^{\cdot\cdot}[Cu(CN)_2]'_2$ [184]),
$(Cu \cdot 3a)^{\cdot\cdot}[Cu(CN)_2]'_2$ [184]),
$(Cu \cdot 2a)^{\cdot\cdot}[Cu(CN)_2]'_2$. [184])

6. Salze der Halogensauerstoffsäuren.

$(Cu \cdot 4a)(BrO_3)_2$ [185]),
$(Cu \cdot 4a)(JO_3)_2$ [186]),
$(Cu \cdot 4a)(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$. [187])

7. Nitrate.

$(Cu \cdot 4a)(NO_3)_2$. [188])

8. Sulfate.

α) $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen.

$(Cu \cdot 5a)SO_4$ [169, 189]),
$(Cu \cdot {}^{4a}_{H_2O})SO_4$ [180, 190a, 190b]),

$(Cu \cdot {}^{3a}_{2H_2O})SO_4$ [190]),
$(Cu \cdot {}^{2a}_{3H_2O})SO_4$ [190]),
$(Cu \cdot {}^{a}_{4H_2O})SO_4$ [190]),
$(Cu \cdot 4a)SO_4$ [161]),
$(Cu \cdot 4a)SO_4 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ [160]),
$(Cu \cdot 2a)SO_4$ [170]),
$(Cu \cdot a)SO_4$.[170]) [191])

β) Cu·-Ionen.

$(Cu \cdot 2a)_2SO_4$ [192]),
$(Cu \cdot 2a)_2SO_4 \cdot H_2O$.[193])

9. Nitrite.

$(Cu \cdot 2a)(NO_2)_2 \cdot 2H_2O$.[194])

10. Phosphate.

$(Cu \cdot 2a)_2 \cdot P_2O_7 \cdot H_2O$ [195]),
$(Cu_3 \cdot 4a) \cdot (PO_4)_2$.[195])

11. Carbonate.

$(Cu . 2a)CO_3$.[196])

12. Thiocarbonate.

$(Cu \cdot a)CS_3$ [197]),
$(Cu \cdot 2a)_3(SO_4)(CS_2O)_2$.[197])

13. Arsenate.

$(Cu \cdot 4a)HAsO_4 \cdot H_2O$.[198])

14. Thiosulfate (Cuprothiosulfate).

$(Cu \cdot 4a)^{\cdot\cdot}[Cu(S_2O_3)]'_2 \cdot 2Na_2S_2O_3$.[199])

15. Chromate.

$2CuCrO_4 \cdot 5NH_3 \cdot 2H_2O$ (?) [200]),
$4CuCrO_4 \cdot 3NH_3 \cdot 5H_2O$ (?).[201])

16. Dithionate.

$(Cu \cdot 4a)S_2O_6$.[202])

17. Salze mit organischen und gemischten (anorganisch-organischen) Anionen.

a) Oxalate.

$(Cu \cdot 5a)C_2O_4$ [203a]),
$(Cu \cdot 4a)C_2O_4 \cdot 2H_2O$ [203a]),
$(Cu \cdot 2a)C_2O_4 \cdot 2H_2O$ [180, 203, 203a]),
$(Cu \cdot 2a)C_2O_4$ [203a]),
$(Cu \cdot a)C_2O_4$.[203a])

b) Acetate.

$(Cu \cdot 4a)(C_2H_3O_2)_2$ (?) [204]),
$(Cu \cdot 2a)(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$ [179]) [204]),
$(Cu \cdot 2a)(C_2H_3O_2)_2$ [179]) [204]),
$(Cu \cdot 2a)(C_2H_3O_2)_2 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$.[205])

c) Jodo-Oxalate.

$(Cu \cdot 2a)_2(C_2O_4)(J)_2 \cdot 6H_2O$.[180])

d)

$(Cu \cdot 4a)(C_7H_5N_2O_2)_2 \cdot 4H_2O$ [206]),
$(Cu \cdot 4a)(C_8H_7N_2O_2) \cdot 2H_2O$ [206]),
$(Cu \cdot 4a)(C_9H_9N_2O_2)_2$ [206]),
$(Cu \cdot 4a)(C_{14}H_{11}N_2O_2)_2 \cdot 2H_2O$ [206]),
$(Cu \cdot 4a)(C_{12}H_7N_2O_2)_2$.[206])

e) Cupritartrat (doppeltkomplexes Salz).

$(Cu\,4a)^{\cdot\cdot} \cdot (C_4H_2CuO_6)''$.[207])

f) Acetochloride, Acetobromide, Acetojodide, Formochloride, Formobromide, Propionobromide, Laktobromide, Laktochloride.

$(Cu \cdot 2a)Br(C_2H_3O_2)$ [175]),
$(Cu \cdot 3a)Cl(C_2H_3O_2) \cdot H_2O$ [175]),
$2[(Cu \cdot 2a)Cl(C_2H_3O_2)] \cdot 3NH_4C_2H_3O_2 \cdot 7H_2O$ [175]),
$(Cu \cdot 2a)Br(CHO_2)$ [175]),
$(Cu \cdot 3a)J(C_2H_3O_2)$ [179]),
$7[(Cu \cdot 2a)(C_2H_3O_2)_2] \cdot [(Cu \cdot 2a)J \cdot (C_2H_3O_2)]$ [179]),
$(Cu \cdot 2a)Cl(CHO_2)$ [208]),
$(Cu \cdot 3a)Br(C_2H_3O_2) \cdot H_2O$ [208]),
$(Cu \cdot 2a)Br(C_3H_5O_2)$ [208]),
$(Cu \cdot 2a)Br(C_3H_5O_3)$ [208]),
$(Cu \cdot 2a)Cl(C_3H_5O_3)$.[208])

g) Cuproformiat und -benzoat.[208a])

$Cu_2(HCOO)_2 \cdot 4a \cdot \frac{1}{2}H_2O$,
$Cu_2(C_6H_5COO)_2 \cdot 5a$.

(Beide Salze aus flüssigem Ammoniak kristallisiert.)

b) Komplexe Kationen mit anderen Molekeln als Ammoniak.

1. Pyridinkomplexe.

(Py = Pyridin.)

$(Cu \cdot 2\,Py)Cl_2$ [209],
$(Cu \cdot 3\,Py)Cl$ [209],
$(Cu \cdot 2\,Py)Cl$ [209],
$(Cu \cdot Py)Cl$ [210],
$(Cu \cdot 6\,Py)Br_2$ [210, 211],
$(Cu \cdot 2\,Py)Br_2$ [211],
$(Cu \cdot 2\,Py)Br$ [212],
$(Cu \cdot 2\,Py)J$ [210],
$(Cu \cdot 2\,Py)(CN)_2$ [210],
$(Cu \cdot 4\,Py)(CNS)_2$ [213],
$(Cu \cdot 2\,Py)(CNS)_2$ [213],
$(Cu \cdot 6\,Py)(NO_3)_2$ [211]
$(Cu \cdot 6\,Py)(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ [211],
$(Cu \cdot 4\,Py)(NO_3)_2$ [211, 214],
$(Cu \cdot 3\,Py)(NO_3)_2$ [211],
$(Cu \cdot 2\,Py)(NO_3)_2$ [211],
$(Cu \cdot 2\,Py)(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ [211],
$(Cu \cdot 4\,Py)SO_4$ [209],
$(Cu \cdot Py)SO_4 \cdot 3\,H_2O$ [209],
$(Cu \cdot Py)SO_4$ [209],
$2\,CuSO_4 \cdot 3\,Py$ [215],
$2\,CuSO_4 \cdot Py \cdot H_2O$ [215],
$2\,CuSO_4 \cdot Py \cdot 4\,H_2O$ [215],
$(Cu \cdot 4\,Py)S_2O_6$ [216],
$(Cu \cdot 5\,Py)^{\cdot\cdot}[Cu(CN)_2]'_2$ [217],
$(Cu \cdot 3\,Py)^{\cdot\cdot}[Cu(CN)_2]'_2$ [217],
$(Cu \cdot 4\,Py)(C_2H_3O_2)_2$ [204],
$(Cu \cdot 2\,Py)(C_2H_3O_2)_2$ (?) [204],
$(Cu \cdot Py)(C_2H_3O_2)_2$ [204],
$(Cu \cdot 2\,Py) \cdot C_2O_4$. [203]

2. Chinolin- und Isochinolinkomplexe.

(Ch = Chinolin, Ich = Isochinolin.)

$(Cu \cdot 2\,Ch)(CNS)_2$ [218],
$(Cu \cdot 2\,Ich)(CNS)_2$ [218],
$(Cu \cdot 4\,Ch)Cl_2$ [219],
$(Cu \cdot 2\,Ch)Cl_2$ [220],
$(Cu \cdot 2\,Ch)(NO_3)_2$. [211]

3. Äthylendiaminkomplexe.

(en = Äthylendiamin.)

$(Cu \cdot \substack{2\,en \\ 2\,H_2O})Cl_2$ [221],
$\left(Cu \cdot \substack{en \\ Cl \\ H_2O}\right)Cl$ [221a],
$(Cu \cdot 3\,en)Br_2 \cdot 5\,H_2O$ [221a],
$(Cu \cdot \substack{2\,en \\ 2\,H_2O})Br_2$ [221a],
$\left(Cu \cdot \substack{en \\ Br \\ H_2O}\right)Br$ [221a],
$(Cu \cdot 3\,en)(SCN)_2 \cdot 5\,H_2O$ [221a],
$(Cu \cdot \substack{2\,en \\ 2\,H_2O})(SCN)_2$ [221a],
$\left\{Cu \cdot \substack{en \\ (SCN)_2}\right\}$ [221a],
$(Cu \cdot \substack{2\,en \\ 2\,H_2O})(NO_3)_2$ [221a],
$(Cu \cdot 3\,en)(CH_3CO_2)_2 \cdot 2\,H_2O$ [221a],
$(Cu \cdot 2\,en)(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ [221a],
$\left\{Cu \cdot \substack{(CH_3CO_2)_2 \\ en}\right\}$ [221a],
$(Cu \cdot 3\,en)(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ [221],
$(Cu \cdot 3\,en)SO_4$ [221],
$(Cu \cdot \substack{2\,en \\ 2\,H_2O})SO_4$. [221]
$(Cu \cdot \substack{en \\ 2\,H_2O})SO_4 \cdot H_2O$. [221a]

4. Methylaminkomplexe.

(Me = Mono-, Di- oder Trimethylamin.)

$(Cu \cdot 4\,Me)^{\cdot\cdot}[Cu(CN)_2]'_2$. [217]

5. Thiocarbamidkomplexe.

(T = Thiocarbamid.)

$(Cu \cdot 3\,T)Cl$ [167, 222],
$(Cu \cdot T)Cl \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$ [167, 222],
$(Cu \cdot 2\,T)Cl$ [167, 222],
$(Cu \cdot 3\,T)Br$ [167, 168],
$(Cu \cdot T)Br \cdot 4\,H_2O$ [167, 168],
$(Cu \cdot 3\,T)J$ [167, 168],
$(Cu \cdot 2\,T)CN \cdot H_2O$ [167, 168],
$(Cu_2 \cdot 5\,T)(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ [167, 168],
$(Cu_2 \cdot 5\,T)SO_4 \cdot 2\,H_2O$ [167, 168],
$(Cu \cdot 3\,T)_2 \cdot C_2O_4$ [167, 168],
$(Cu \cdot 3\,T)_2 \cdot HPO_4$ [167, 168],
$(Cu \cdot 3\,T)_2 \cdot HAsO_4$. [167, 168]

6. Carbonylkomplexe.

$(Cu^{\cdot} \cdot CO)_2SO_4 \cdot H_2O$. [223]

7. Xanthogenamidkomplexe.

(X = Xanthogenamid.)

$(Cu \cdot 3\,X)Cl$ [222a, 168a],
$(Cu \cdot 2\,X)Cl$ [222a, 168a],
$(Cu \cdot 1\,X)Cl$. [222a, 168a]

Es existieren entsprechende Bromide und Jodide [168a].

Schließlich sei das Thomsensche Cupriammoniakchloroplatinit, $(Cu \cdot 4\,NH_3)PtCl_4$ [223a], erwähnt, sowie die von Tschugaeff [223b] dargestellten Cupriammoniak- und Cupriaminsalze der Säure-Imide, welche rot bis violett gefärbt sind.

Löslichkeit der schwerlöslichen Kupferverbindungen.

Diese Löslichkeitsdaten bilden die wissenschaftliche Grundlage der gravimetrischen Bestimmung von Kupfer.

Cuprosalze. Für die Cuprohalogensalze gelten die folgenden von Bodländer und Storbeck[32]) nach elektrochemischer Methode bestimmten Zahlen:

Löslichkeit der Cuprohalogensalze (bei 25⁰).

Salz	Löslichkeitsprodukt L	Cu·-Konzentration (Mol/Liter)
CuCl	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$
CuBr	$4{,}15 \cdot 10^{-8}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
CuJ	$5{,}1 \cdot 10^{-12}$	$2{,}25 \cdot 10^{-6}$

Unter „Cu·-Konzentration" wird die Cuproionenkonzentration in der reinen gesättigten (als völlig dissoziiert angesehenen) wäßrigen Lösung gemeint, unter den vereinfachenden Annahmen, daß keine Hydrolyse und keine Komplexbildung eingetreten ist.

Die Cu·-Konzentration in einer in bezug auf CuCNS bei 25⁰ gesättigten 0,05-normalen Lösung von KCNS ist nach Cl. Immerwahr[155]) $2{,}4 \cdot 10^{-7}$, wenn man die Cu·-Konzentration in einer in bezug auf CuCl gesättigten 0,05-normalen Lösung von HCl gleich Eins setzt. Wegen Unkenntnis des Grades der Komplexbildung in der Rhodanidlösung kann man hieraus das Löslichkeitsprodukt von CuCNS nicht genau berechnen. Nimmt man jedoch zur ersten Orientierung die Konzentrationen der Cl'- und (CNS)'-Ionen in den Lösungen als gleich an, so berechnet sich das Löslichkeitsprodukt von CuCNS folgendermaßen:

$$[Cu^{\cdot}]_{CuCl} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-6}}{[Cl']}$$

$$[Cu^{\cdot}]_{CuCNS} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-6} \cdot 2{,}4 \cdot 10^{-7}}{[Cl']}$$

$$[Cu^{\cdot}] \cdot [CNS'] = 1{,}2 \cdot 2{,}4 \cdot 10^{-13} = 2{,}9 \cdot 10^{-13}.$$

Dementsprechend ist CuCNS schwerer löslich als CuJ. Nach den Leitfähigkeitsbestimmungen von Kohlrausch und Rose[224]) wäre CuCNS etwa zehnmal schwerer löslich als CuJ.

Nach alledem gilt die nach abnehmender Löslichkeit angeordnete Reihe

CuCl, CuBr, CuJ, CuCNS.

Diese abnehmende Löslichkeit hängt mit der abnehmenden Elektroaffinität der Anionen Cl, Br, J, CNS eng zusammen.

Dem entsprechen auch die Messungen von Zenghelis[225]), welcher Ketten des folgenden Typus

$$Cu \mid CuCl\ \text{fest},\ 0{,}1\ n\ KCl \mid 0{,}1\ n\ M_v\ A,\ \text{festes}\ Cu_v\ A \mid Cu$$

gemessen hat, wo M = Na, K oder NH_4, und A = ein Anion von Valenz v. Die folgende Tabelle gibt die Resultate wieder:

M_v A:	$NaHCO_3$	KBr	KOH	KJ	NH_4CNS	NH_4OH	K_2S
EMK. (Volt):	0,087	0,114	0,149	0,291	0,307	0,386	1,203 (unsicher).

Demzufolge hat man die nach abnehmender Löslichkeit angeordnete Reihe

Chlorid, Carbonat, Bromid, Oxyd, Jodid, Rhodanid, Sulfid.

Wie man aus den EMK.-Messungen ersieht, müssen sich alle obengenannten Cuprosalze außer dem Sulfid in 0,1-normaler Ammoniaklösung auflösen.

Es ist ersichtlich, daß diese Löslichkeitsdaten sich in Übereinstimmung mit der analytischen Praxis befinden, in der man Kupfer als Cuprorhodanid oder Sulfid bestimmt.

Cuprisalze. Die Cu··-Konzentrationen in den bei 25° gesättigten Lösungen verschiedener schwerlöslicher Cupriverbindungen sind von Cl. Immerwahr[185]) mittels Potentialmessungen bestimmt worden. In jedem Falle besaß die untersuchte Lösung eine bestimmte Konzentration des Fällungsmittels. In der folgenden Tabelle stehen diese Konzentrationen in der dritten Spalte, in Mol/Liter angegeben. Die Lösungen waren auch in bezug auf KNO_3 normal zwecks Ausschaltung des Flüssigkeitspotentials.

Cuprisalz	Elektrolyt		Potential ε_c	Cu··-Konzentr.
	Formel	Konz.	(Volt)	(Mol/Liter)
Carbonat	K_2CO_3	0,046	−0,104	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$
Hydroxyd	$Ba(OH)_2$	0,00016	−0,167	$3 \cdot 10^{-8}$
Hydroxyd	"	0,025	−0,190	$5 \cdot 10^{-9}$
Oxyd (aus heißer Lösung gefällt)	"	0,025	−0,262	$1{,}8 \cdot 10^{-11}$
Oxyd (aus dem Nitrat durch Glühen erhalten)	"	0,025	−0,504	$1{,}2 \cdot 10^{-19}$
Sulfid	H_2S	0,067	−0,256	$8{,}2 \cdot 10^{-12}$
Sulfid	$NH_4(HS)$	0,05	−0,936	$2 \cdot 10^{-34}$
Sulfid	$Na(HS)$	0,05	−0,965	$2{,}5 \cdot 10^{-35}$

Unter „Potential" sind die Potentialdifferenzen: Cu-Elektrode | Lösung, bezogen auf die Kalomelelektrode = 0 zu verstehen. Setzt man die Potentialdifferenz $Cu|CuSO_4$ (molekularnormal) bei 25° nach den Messungen von Cl. Immerwahr gleich +0,0322 Volt, und nimmt man für den Dissoziationsgrad der molekularnormalen $CuSO_4$-Lösung nach den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch den allerdings unsicheren Wert 0,1689 an, so lassen sich die Cu··-Konzentrationen in den verschiedenen Lösungen nach der Nernstschen Formel zu

$$0{,}0322 - \varepsilon_c = \frac{1{,}98 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot 298 \cdot \log \frac{0{,}1689}{[Cu^{\cdot\cdot}]}$$

(25°) berechnen.

Es muß aber betont werden, daß die Hydroxydpotentiale wegen allmählicher Umwandlung des Hydroxyds in Oxyd, und die Sulfidpotentiale, wegen Überführung der Cu-Elektrode in CuS, etwas unsicher sind.

Nach abnehmender Löslichkeit geordnet hat man darnach die Reihe

Carbonat (basisches) ⟶ Hydroxyd ⟶ Oxyd ⟶ Sulfid.

Zenghelis[225]) hat Ketten des Typus

$Cu | 0{,}1\ n\ CuSO_4 | 0{,}1\ n\ K_2SO_4 | 0{,}1\ n\ M_vA$, festes Cuprisalz von A | Cu

gemessen, wo, wie früher, M = Alkalimetallion und A = Anion von Valenz v. Die folgende Tabelle enthält seine Resultate:

M_vA:	Na_2CO_3	KOH	K_3AsO_4	Na_3PO_4	$K_4Fe(CN)_6$	K_2S
EMK. der Kette:	0,222	0,234	0,268	0,282	0,322	1,085

Die Reihe nach abnehmender Löslichkeit ist demzufolge:

Carbonat (basisches) ⟶ Hydroxyd ⟶ Arsenat ⟶
Orthophosphat ⟶ Ferrocyanid ⟶ Sulfid,

was mit den Resultaten von Cl. Immerwahr übereinstimmt.

Analytischer Nachweis von Kupfer. Im gewöhnlichen Gange der Analyse wird Kupferelement als Sulfid aus HCl-saurer Lösung mittels H_2S gefällt. Ist die Lösung sehr schwach sauer, so erhält man z. T. eine kolloide Fällung, welche leicht durch das Filter geht. Um das Hydrosol zu koagulieren, muß man reichlich verdünnte Salzsäure hinzufügen und aus heißer Lösung fällen.

Das Sulfid ist in heißer verdünnter Salpetersäure löslich, unlöslich dagegen in kochender verdünnter Schwefelsäure (Unterschied von Cadmium). Die lösende Wirkung der Salpetersäure rührt davon her, daß sie die S″-Ionen wegoxydiert und so das Sulfid fortwährend zur Auflösung zwingt.

Der Sulfidniederschlag löst sich in Cyankaliumlösung, indem die schon außerordentlich geringen Mengen von Cupriion fortwährend durch Bildung höchst wenig dissoziierter komplexer Cuprocyananionen aufgezehrt werden. Umgekehrt wird Kupfersulfid beim Vorhandensein einer genügenden Konzentration an Cyanion gar nicht durch H_2S gefällt, eben weil man mittels H_2S, wegen der enorm geringen Dissoziation des Komplexions in einfache Ionen, das Löslichkeitsprodukt des Sulfids nicht erreichen kann.

Das gefällte Schwefelkupfer ist beinahe ganz unlöslich in Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung, in Schwefelammoniumlösung dagegen merklich löslich, was auf eine Komplexbildung hindeutet. Zur näheren Charakterisierung des Kupfers benutzt man die blaue Farbe der komplexen Cupriammoniaklösung, die amorphe rotbraune Fällung von Cupriferrocyanid, welche $K_4Fe(CN)_6$ in Cuprisalzlösungen hervorruft, die blaugrüne Boraxschmelze und die leichte Reduzierbarkeit der Kupferverbindungen zu rotem metallischem Kupfer. In sehr verdünnter Lösung geben H_2S und $K_4Fe(CN)_6$ nur Färbungen, d. h. kolloide Lösungen der entsprechenden Verbindungen.

Bei hoher Br′-Konzentration und niedriger Wasserkonzentration gehen Cu¨-Ionen größtenteils in komplexe Cupribromanionen und entsprechende Salze über, welche eine sehr starke Purpurfarbe besitzen. Denigès[226]) und Sabatier[227]) haben diese Reaktion zur Auffindung kleiner Kupfermengen empfohlen. Entweder setzt man zu festem KBr etwas nur wenig verdünnte H_2SO_4 und dann ein oder zwei Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, oder man fügt zu 1 ccm von farblosem konzentriertem HBr einen Tropfen der Flüssigkeit hinzu. Im letzteren Falle kann man anstatt HBr festes KBr und eine gesättigte Lösung von H_3PO_4 benutzen. Nach Sabatier soll die Empfindlichkeit dieser Probe derart sein, daß man 1 Teil Cu in 30000 Teilen Wasser nachweisen kann.

In wäßriger Lösung lassen sich das Cuproion oder seine Komplexsalze vom Cuprikupfer durch ihre Farblosigkeit und die gelbe bis rote Fällung von Cuprooxyd, welche Hydroxylion hervorruft, unterscheiden. In stark komplexer Lösung wird jedoch Hydroxylion keinen Cuprooxydniederschlag geben.

Quantitative Bestimmung von Kupfer.

1. Als Oxyd CuO. Durch Fällung in heißer Lösung mit einem geringen Überschuß von Alkalihydroxyd. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und getrennt vom Filtrierpapier geglüht.

2. Als Sulfid. Durch Fällung in heißer, ziemlich stark saurer Lösung mittels H_2S, wobei man wahrscheinlich ein Gemisch von $CuS + Cu_2S + S$ bekommt. Oder man fällt mit Ammoniumthiosulfatlösung, wobei in der Wärme $Cu_2S + S$ erhalten wird. Der getrocknete Niederschlag wird in beiden Fällen durch Glühen mit S im Roseschen Tiegel (Wasserstoffatmosphäre) in reines Cu_2S übergeführt. Hierbei dissoziiert das CuS in Cu_2S und S, $2CuS \longrightarrow Cu_2S + S$. Nach Abbrennen des Schwefels darf man nicht zu hoch oder zu lange im Wasserstoffstrom glühen, da sonst eine Reduktion

$$Cu_2S + H_2 = 2Cu + H_2S$$

eintritt.

3. Als Cuprosulfocyanid. Man fällt in schwach saurer Lösung (HCl oder H_2SO_4) mit NH_4CNS, bei Gegenwart eines Überschusses von H_2SO_3, wäscht mit kaltem Wasser, hierauf mit 20 proz. Alkohol, trocknet im Goochschen Tiegel bei 110° bis 120° und wägt als CuCNS. Man kann auch den Niederschlag nach Rose in Cu_2S überführen.

4. Elektrolytische Ausfällung als Cu. Gewöhnlich elektrolysiert man eine Lösung, welche 8—10 Proz. HNO_3 enthält. Die Lösung darf kein Cl' enthalten. Der elektrolytische Niederschlag wird bei ununterbrochenem Strome mit Wasser ausgewaschen, dann mit trockenem Alkohol schnell getrocknet und als Cu gewogen.

Man kann auch aus ammoniakalischer Lösung niederschlagen, was bei Gegenwart von Cl'-Ion zu empfehlen ist (Oettel). Nach Foerster[139a]) wird die elektrolytische Ausfällung am raschesten und sichersten bei 75° aus schwefelsaurer Sulfatlösung ausgeführt. Über die Fällung aus Alkalicyanidlösung vergl. Spitzer[119]) und Flanigen[227a]).

5. Ausfällung durch C_2H_2. Aus ammoniakalischen Cuprisalzlösungen, oder aus neutralen oder schwach sauren Lösungen von Cuprisalzen schwacher Säuren läßt sich Cu quantitativ als Acetylid abscheiden.[228])

Volumetrische Bestimmung. Es gibt eine große Anzahl von Methoden. Hier können nur kurz die Grundlagen einiger erwähnt werden.

1. De Haensche Methode. Die essigsaure Lösung wird mit einem Überschuß von KJ versetzt, und das freie Jod mit Thiosulfatlösung titriert. Die Hauptreaktion ist hier

$$Cu^{\cdot\cdot} + J' \longrightarrow Cu^{\cdot} + J \text{ resp. } Cu^{\cdot\cdot} + 2J' \longrightarrow CuJ + J.$$

2. Titration nach Volhard. Die Lösung wird bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (meistens schweflige Säure) mit einem kleinen Überschuß von Rhodanammonium versetzt, und dieser Überschuß nach Volhard mit Silbernitrat bei Gegenwart eines Ferrisalzes titriert.

Die Hauptreaktionen sind:

$$2Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow 2Cu^{\cdot} + 2\oplus$$
$$2OH' \longrightarrow H_2O + O + 2\ominus$$
$$(SO_3)'' + O \longrightarrow (SO_4)''$$
$$Cu^{\cdot} + (CNS)' \longrightarrow CuCNS$$

oder zusammen

$$2Cu^{\cdot\cdot} + 2(OH)' + (SO_3)'' + 2(CNS)' \longrightarrow 2CuCNS + (SO_4)'' + H_2O.$$

Bei Berücksichtigung der Wasserdissoziation läßt sich dieser Reaktionskomplex auch wie folgt schreiben:

$$2Cu^{\cdot\cdot} + H_2O + (SO_3)'' + 2(CNS)' \longrightarrow 2CuCNS + 2H^{\cdot} + (SO_4)''.$$

3. Parkessche Methode. Das Verfahren beruht darauf, daß man die blaue komplexe Cupriammoniaklösung bis zur Farblosigkeit mit KCN-Lösung

titriert, indem die komplexen Cupriammoniakionen durch das Cyanion in komplexe Cuprocyananionen übergeführt werden.

Der Reaktionsverlauf ist ziemlich verwickelt, weil, entsprechend verschiedenen Versuchsbedingungen, verschiedene Nebenreaktionen, wie z. B. ein Freiwerden von Dicyan, Oxydation von Ammoniak usw., stattfinden können. Es dürften jedoch die Hauptreaktionen folgende sein:

$$[Cu \cdot x\,NH_3]^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot} + x\,NH_3 + \oplus$$
$$2(OH)' \longrightarrow H_2O + O + 2\ominus$$
$$Cu^{\cdot} + 2(CN)' \longrightarrow [Cu(CN)_2]'$$
$$(CN)' + O \longrightarrow (CNO)'$$

oder zusammen in einem Reaktionskomplex geschrieben

$$2[Cu \cdot x NH_3]^{\cdot\cdot} + 2(OH)' + 5(CN)' \longrightarrow 2[Cu(CN)_2]' + (CNO)' + H_2O + 2x NH_3.$$

4. Reduktion mittels Stannochlorid. Man titriert eine kochend heiße, konzentrierte, stark salzsaure Cuprichloridlösung mit Stannochlorid, bis die gelbe Farbe der komplexen Cuprichloranionen verschwunden ist. Die letzteren gehen dabei in farblose komplexe Cuprochloranionen über. Als einfache Reduktion aufgefaßt, läßt sich die Hauptreaktion wie folgt schreiben:

$$2Cu^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} \longrightarrow 2Cu^{\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Wie erwähnt, existieren in der heißen, konzentrierten, stark salzsauren Lösung nur sehr wenige Elementarionen, wie $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, sondern hauptsächlich komplexe chlorhaltige Anionen und deren Salze, zwischen welchen wahrscheinlich die wirklichen Reaktionen verlaufen, ohne daß jedoch an dem obigen stöchiometrischen Verhältnis etwas geändert wird.

Gasometrische Bestimmung. Durch eine Cupriammoniaklösung wird ein Hydrazinsalz quantitativ zu Stickstoff und Wasser oxydiert, wobei eine Cuproammoniaklösung entsteht. Die Reaktion läßt sich wie folgt schreiben:

$$4[Cu^{\cdot\cdot} \cdot x\,NH_3] + 4OH' + NH_2 \cdot NH_2 \longrightarrow$$
$$4[Cu^{\cdot} \cdot y\,NH_3] + 4H_2O + N_2 + 4(x-y)\,NH_3.$$

Durch Messung des entwickelten Stickstoffs kann man Kupfer (oder umgekehrt Hydrazin) bestimmen.[229])

Verbindungen mit komplexem Anion. A. Cuprikomplexe.

1. Halogenkomplexe. Wegen der großen Elektroaffinität des F'-Ions existieren in wäßriger Lösung nur sehr kleine Konzentrationen von Cuprifluoranionen. Damit steht vielleicht im Zusammenhange, daß Zusatz von KF die Löslichkeit von CuO in HF-Lösung erniedrigt.[230]) Sowohl in bezug auf Farbe wie auf Löslichkeit unterscheiden sich die Alkali-Cupri-Fluoride stark von den entsprechenden Salzen der anderen Halogene. Bekannt sind die Verbindungen:

$K(CuF_3)$[231]), fast weiß; in Wasser sehr wenig löslich;
$Rb(CuF_3)$[231]), fast weiß; in Wasser sehr wenig löslich;
$(NH_4)(CuF_3) \cdot 2^1/_2 H_2O$[231]), fast weiß (Wassergehalt etwas unsicher);
$(NH_4)_2(CuF_4) \cdot 2H_2O$[231]), schwach bläulich; in Wasser fast unlöslich.

Im engeren Sinne des Wortes sind vielleicht diese Verbindungen kaum als „komplex" aufzufassen.

Schon beim Cl'-Ion macht sich eine viel bedeutendere Bildung von Komplexanionen in wäßriger Lösung geltend, was sich auf verschiedene Weise, so z. B. durch die Richtung der Ionenwanderung, die Änderung der

Überführungszahl, die auffälligen Farbenänderungen usw. beweisen läßt (vergl. S. 493).

Die Löslichkeit von Cuprichlorid nimmt auf HCl-Zusatz zuerst stark ab, um dann bei stärkerer HCl-Konzentration wieder zu steigen.[232] Dieses Verhalten deutet auf die Bildung von Komplexionen hin. Aus abgekühlten, stark konzentrierten HCl-Lösungen sind denn auch die folgenden granatroten komplexen Säuren isoliert worden:

$H(CuCl_3) \cdot 3H_2O$ (Engel[232]),
$H_2(CuCl_4) \cdot 5H_2O$ (Sabatier[232]),
$H_2(CuCl_4)$ (Naumann[233]),
$H_3(CuCl_5)$ (Neumann[234]).

Entsprechend diesen Säuren sind mehrere Salze bekannt, die gewöhnlich als „Doppelsalze" aufgefaßt werden:

$Li(CuCl_3) \cdot 2H_2O$, granatrot[235],
$NH_4(CuCl_3)$, rot[236],
$NH_4(CuCl_3) \cdot 2H_2O$, blau[237],
$(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, grünblau[238],
$K_2(CuCl_4) \cdot 2H_2O$, blau[239],
$K(CuCl_3)$, braunrot[240],
$Cs(CuCl_3)$, granatrot[241],
$Cs_2(CuCl_4)$, glänzend gelb[241],
$Cs_2(CuCl_4) \cdot 2H_2O$, blaugrün[241],
$Cs_3(Cu_2Cl_7) \cdot 2H_2O$, braun[241],
$\begin{pmatrix} CH_2 \cdot NH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot NH_3 \end{pmatrix} CuCl_4$, bräunlichgelb[241a],
$LiCuCl_3 \cdot HCOOH$ (aus Ameisensäure kristallisiert), dunkelrot[241b],
$LiCuCl_3 \cdot CH_3CN$ (aus Acetonitril kristallisiert), gelblichrot.[241b]

Die verschiedene Farbe einiger dieser Salze läßt auf eine verschiedene Bindung der Wassermolekeln schließen.[241a, 242] Z. B. wäre die Formel des roten Lithium-Cuprichlorids wohl als $[Li \cdot 2H_2O](CuCl_3)$ zu schreiben, während im Falle des ähnlich zusammengesetzten blauen Ammonium-Cuprichlorids das Kupferatom hydratisiert zu sein scheint, wie durch die Formel

$$(NH_4)[Cu \cdot 2H_2O \cdot 3Cl]$$

angedeutet werden könnte. Über Messungen der Gefrierpunkte, Leitfähigkeiten und Dichten der wäßrigen Lösungen von Kaliumcuprichlorid vergl. Jones.[243] Wie die Gefrierpunktsmessungen zeigen, ist das Salz in mäßig verdünnter Lösung sehr weitgehend in die Einzelsalze gespalten. Es sei hier auch auf das komplexe Platoammonium-Cuprichlorid von Buckton[241a, 243a] $(Pt \cdot 4NH_3)CuCl_4$, hingewiesen. Eine interessante Klasse von komplexen Cu-Anionen ist neulich von Kohlschütter[244] entdeckt worden, der gefunden hat, daß grüne oder gelbbraune Cuprichloridlösungen NO absorbieren und dadurch eine dunkelschwarzgrüne Farbe annehmen. Alle Einflüsse, welche die Bildung der komplexen Chlorkupferionen begünstigen, vergrößern gleichzeitig die NO-Löslichkeit, während andererseits blaue Cuprichloridlösungen kein NO absorbieren. Die Absorption rührt ersichtlich von der Bildung komplexer Ionen, die Cu, Cl und NO enthalten, her.

Wegen der kleineren Elektroaffinität des Br'-Ions bilden sich Cupribromkomplexe reichlicher als die entsprechenden chlorhaltigen Anionen; indessen bedürfen die Verhältnisse hier noch weiterer Untersuchung. Mit konzen-

trierter HBr geben Cuprisalzlösungen starke Purpurfärbungen[226, 227]), welche wahrscheinlich von der Bildung komplexer Ionen wie $(CuBr_3)'$, $(CuBr_4)''$ und den entsprechenden Säuren $HCuBr_3$ usw. herrühren. Verschiedene feste „Doppelsalze" sind bekannt, welche hier als komplexe Verbindungen, wie im Falle der anderen Halogendoppelverbindungen, angeführt werden mögen, obwohl diese Salze in verdünnten Lösungen hauptsächlich nur einfache Ionen liefern werden:

$H(CuBr_3)2H_2O$, dunkelrotbraun[245]),

$(NH_4)_2(CuBr_4)2H_2O$, smaragdgrün[246]),

$K(CuBr_3)$, glänzende, beinahe schwarze Prismen[247]),

$Li_2(CuBr_4)6H_2O$, schwarz, in dünner Schicht rotbraun, mit bronzefarbenem Reflex[247]),

$Cs(CuBr_3)$, fast schwarz, mit grünlichem Tone[248]),

$Cs_2(CuBr_4)$, schwarz, mit bronzefarbenem Reflex.[248])

Pyridinium- und Chinoliniumsalze des Typus $M_2(CuBr_4)$ sind beschrieben worden.[211]) Es existiert[248a]) auch ein Äthylendiammonium-Cupribromid von der Formel:

$$\left\{\begin{matrix} CH_2\cdot NH_3 \\ | \\ CH_2\cdot NH_3 \end{matrix}\right\} CuBr_4\cdot 5H_2O.$$

Wie früher bemerkt, lassen sich die Formeln der wasserhaltigen Salze wohl wie folgt schreiben:

$$[H\cdot 2H_2O](CuBr_3),$$
$$(NH_4)_2[Cu^{2H_2O}_{Br_4}],$$
$$[Li\cdot 3H_2O]_2[CuBr_4],$$

was durch ihre auffallenden Farbenunterschiede sehr wahrscheinlich gemacht wird.[212]) Über Hydrazin-Cuprihaloide vergl. Ranfaldi[248b]).

Nach der noch schwächeren Elektroaffinität des J'-Ions würde man die Bildung von relativ sehr beständigen Cuprijodkomplexen erwarten. Es ist aber gerade die schwache Elektroaffinität des Jods, welche dem reichlichen Auftreten dieser Komplexionen sozusagen entgegenwirkt, indem schon bei sehr geringen Cu··-Konzentrationen die Entladungsreaktion

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2J' \longrightarrow CuJ + J$$

eintritt.

Soweit aber Cuprijodidlösungen herstellbar sind, werden sie sicherlich auch komplexe Cuprijodanionen enthalten.

2. Cuprisulfatkomplexe. Durch Überführungsversuche hat E. Rieger[249]) die Existenz von komplexen Cu-haltigen Anionen in stärkeren Lösungen des „Doppelsalzes" $CuSO_4\cdot K_2SO_4\cdot 6H_2O$ konstatiert. Es ergab sich z. B. für Cu in einer wäßrigen Lösung dieses Salzes die Überführungszahl 0,25, während in einer in bezug auf Kupferelement gleichkonzentrierten Lösung von $CuSO_4$ die Überführungszahl 0,33 gefunden wurde. Demnach enthält die erstere Lösung z. T. komplexe Anionen, wie $[Cu(SO_4)_2]''$ usw. Auch hat Archibald[250]) gezeigt, daß, während man nach der graphischen Methode von Mac Gregor die Leitfähigkeiten gemischter Lösungen von $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ vermittels der Leitfähigkeitsdaten der einzelnen Salze bis auf etwa 0,1 Proz. genau berechnen kann, dies bei Gemischen von $CuSO_4$ und K_2SO_4 keineswegs der Fall ist, wie die folgenden Zahlen beweisen (Temp. 18°):

g-Äquiv. $K_2Cu(SO_4)_2$ pro Liter	Leitfähigkeit (18°)		Diff. (Proz.)
	beobachtet	ber. nach den Daten für die Einzelsalze	
1,294	504,1	535,9	+6,38
1,000	423,5	447,0	+5,34
0,5000	246,3	254,9	+3,49
0,3333	176,7	181,7	+2,83
0,1000	65,20	65,44	+0,37
0,0500	35,89	35,79	−0,28
0,0100	8,760	8,784	+0,27

Ganz ähnliche Verhältnisse haben Jones und Caldwell[251]) bei gemischten Lösungen von $CuSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ nachgewiesen.

Interessant ist auch die zuerst von Noyes[252]) konstatierte Tatsache, daß bei Gegenwart von $CuSO_4$ die Löslichkeit von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ erhöht wird, was auf die Bildung von komplexen SO_4-haltigen Ionen hindeutet. Es ist auch dann später von Koppel[253]) das Salz $Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 2H_2O$ isoliert worden, welches wohl als $Na_2[Cu(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$ aufzufassen ist, obwohl natürlich das Komplexanion in wäßriger Lösung nur eine geringe Komplexkonstante (d. h. geringe Stabilität) besitzt (siehe auch weiter unten unter $CuSO_4$). Das komplexe Äthylendiammonium-Cuprisulfat,

$$\left\{\begin{matrix} CH_2 \cdot NH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot NH_3 \end{matrix}\right\} \cdot Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$$

haben Großmann und Schück[248a]) dargestellt.

3. Cuprinitritkomplexe. Setzt man zu einer Cuprisalzlösung lösliche Nitrite hinzu, so entsteht eine tiefgrüne Färbung, welche auf die Bildung von komplexen Verbindungen hindeutet. Die folgenden[254]) „Tripelnitrite", welche alle dem Typus $M_4[Cu(NO_2)_6]$ entsprechen, sind im festen Zustande dargestellt worden:

$(NH_4)_2 \cdot Pb \cdot [Cu(NO_2)_6]$, $K_2 \cdot Pb \cdot [Cu(NO_2)_6]$ } dunkelbraun, mit blauem Metallglanz,
$K_2 \cdot Ca \cdot [Cu(NO_2)_6]$, $(NH_4)_2Ca \cdot [Cu(NO_2)_6]$ } tiefgrün.

Entsprechende Salze mit Ba und Sr sind auch dargestellt worden.

4. Cupriarsenitkomplexe. Die Lösung von Kupfercarbonat in überschüssiger As_2O_3-Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt[255]), auch löst sich das Scheelesche Grün (unreines Cuprihydroarsenit vermeintlich) in KOH-Lösung mit blauer Farbe auf.[256]) Alle diese Lösungen enthalten wahrscheinlich anionische Komplexe, welche aus Cu und $(AsO_3)'''$, $(HAsO_3)''$ oder $(AsO_2)'$ aufgebaut sind.

5. Cupriphosphit- und Pyrophosphatkomplexe. Setzt man zu einer Cuprisalzlösung etwas phosphorige Säure hinzu, so erzeugen Alkalihydroxyde in dieser Lösung nur eine vorübergehende Fällung, die auf weiteren Zusatz verschwindet.[257]) Qualitative Überführungsversuche[258]) haben gezeigt, daß hier eine Bildung von Cupriphosphitanionen vorliegt. Das Cupripyrophosphat löst sich in $Na_4P_2O_7$-Lösung unter Bildung einer tiefblauen sicherlich komplexen Lösung auf.

6. Cuprisulfidkomplexe. Bekanntlich löst sich das Cuprisulfid merklich in Ammoniumpolysulfidlösung auf. Nach Rössing[259]) löst sich CuS

auch in merklicher Menge in gelber Natriumpolysulfidlösung auf. Es entstehen hierbei[260]) wahrscheinlich hauptsächlich komplexe Cuprosulfide (s. S. 558).

7. Cupricarbonatkomplexe. Versetzt man eine Cuprisalzlösung mit einem Überschuß von $KHCO_3$, so löst sich der zuerst entstandene Niederschlag zu einer kornblumenblauen Lösung (Ostsche Lösung) auf. Die Bestandteile dieser Lösung diffundieren durch Pergamentpapier, sind also nicht kolloidal. Qualitative Überführungsversuche beweisen die Anwesenheit eines kupferhaltigen komplexen Anions. Auf Grund von Untersuchungen[261]) nach der elektrometrischen Methode von Bodländer entsteht höchstwahrscheinlich ein Mol Komplex aus 1 Mol Cupriion und 2 Mol Hydrocarbonation. Die Dissoziationskonstante des Komplexes, d. h. der Wert von k in der Gleichung: $k[\text{Komplex}] = [Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [HCO_3']^2$, beträgt angenähert $5 \cdot 10^{-3}$. Es mag sein, daß die blauen Lösungen hauptsächlich die undissoziierte Säure, $H_2Cu(CO_3)_2$, enthalten und daß das Anion einwertig ist, nämlich $[HCu(CO_3)_2]'$. Über die Komplexbildung in Carbonatlösungen vergl. auch Wood und Jones[261a]).

8. Cupritartratkomplexe. Die Fehlingsche Lösung. Seit langem ist bekannt, daß gewisse organische Verbindungen wie Glyzerin, Zucker, Weinsäure usw. mehrere charakteristische Fällungsreaktionen des $Cu^{\cdot\cdot}$-Ions verhindern. Nach Zusatz von Glyzerin z. B. bringt $K_4Fe(CN)_6$ in einer $CuSO_4$-Lösung keine Fällung hervor. Besonders die Fällung des $Cu^{\cdot\cdot}$ als Cuprihydroxyd in einer alkalischen Flüssigkeit wird durch die genannten Substanzen verhindert. Das bekannteste Beispiel hierfür ist wohl die Fehlingsche Lösung, welche aus $CuSO_4$, Seignettesalz und KOH hergestellt wird. Daß nun aus dieser hydroxylreichen Flüssigkeit kein Cuprihydroxyd gefällt wird, beweist mit Sicherheit, daß die Konzentration der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen sehr gering sein muß, d. h. daß die sonst vorhandenen Cupriionen weitgehend in Komplexionen übergeführt worden sind. Es besitzt auch die Fehlingsche Lösung eine tief indigoblaue Farbe, die ganz verschieden von derjenigen der normal ionisierten Cuprisalze ist.

Das Vorhandensein von komplexen Cu-haltigen Anionen hat Küster[262]) durch die Beobachtung der Richtung der Ionenwanderung im elektrischen Potentialgefälle bewiesen, was auch später von Masson und Steele[263]) bestätigt wurde.

Durch Messung von Ketten nach dem Typus

$$Cu \mid CuSO_4 \mid \text{K-Cu-Tartrat} \mid Cu$$

hat Kahlenberg[264]) die äußerst kleine Konzentration der freien $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen in solchen alkalischen Cupritartratlösungen nachgewiesen. In einer Lösung, welche 3,0529 g Cupritartrat und 0,8160 g KOH auf 100 g Wasser enthielt, fand er die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration von der Ordnung 10^{-10} g-Atom pro Liter.

Nach den Potentialmessungen von Kahlenberg sowie nach den rein chemischen Versuchen von Roszkowski[265]) steht es fest, daß hauptsächlich die hydroxylhaltigen Verbindungen der aliphatischen Reihe, wie die zwei- und höherwertigen Alkohole, die Hydroxysäuren und die Kohlehydrate, die in Betracht kommende Art von Komplexen bilden.

Die Fällung von $Cu(OH)_2$ in alkalischen Lösungen kann auch durch Aminoverbindungen, wie Glykokoll, Asparaginsäure, Biuret usw. verhindert werden, doch hat man es wenigstens in einigen dieser Fälle mit komplexen Kationen zu tun (vergl. S. 534).

Feste komplexe Alkali-Cupritartrate sind von verschiedenen Autoren[266]) beschrieben worden. Die einfacheren Cupritartrate, wie z. B. $Na_2C_4H_2O_6Cu \cdot 2H_2O$, besitzen wahrscheinlich die Formel

```
              O—Cu—O
              |    |
Na···OOC—CH  —  CH—COO···Na.
```

Es existieren auch Ditartrate, wie z. B.

$$Na_2C_4H_2O_6Cu \cdot Na_4C_4H_2O_6 \cdot 13H_2O,$$

die als

```
       O—Cu—O                                ONa ONa
       |    |               +                 |    |
Na···OOC—CH — CH—COO···Na   Na···OOC—CH—CH—COO···Na
```

oder auch als

```
Na···OOC—CH—O—Cu—O—CH—COO···Na
         |            |
Na···OOC—CH—ONa  NaO—CH—COO···Na
```

aufgefaßt werden können.

Außerdem existieren Verbindungen, wie

$$Cu_2C_4H_2O_6 \cdot Na_2C_4H_2O_6Cu \cdot 7H_2O,$$

welche wahrscheinlich die Konstitution

```
   O—Cu—O                         O—Cu—O
   |    |                         |    |
OOC—CH — CH—COO + Na···OOC—CH  —  CH—COO···Na
  ·········Cu·········
```

besitzen.

Schließlich existiert das doppeltkomplexe Salz

```
     O—Cu—O
     |    |
OOC—CH — CH—COO.
  ······(Cu·4NH₃)······
```

Die punktierten Linien sollen in den obigen Formeln die Hauptionisationsstellen der Molekeln andeuten.

Die Löslichkeit von Cupritartrat in Alkalilösung (oder von Cuprihydroxyd in Alkalitartratlösung) läßt sich wohl wie folgt erklären:

In einer Lösung von Cupritartrat existieren in geringer Menge die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und

```
'OOC—CH—CH—COO'
     |  |
     OH OH
```

Das Tartration erleidet aber, wenn auch in höchst geringem Maße, die zwei weiteren Dissoziationen:

```
(I) 'OOC—CH—CH—COO' + H·,    (II) 'OOC—CH—CH—COO' + 2H·,
         |  |                          |  |
         O' OH                         O' O'
```

wonach es als eine sehr schwache zweibasische Säure wirkt. Durch Zusatz von Alkali, d. h. OH'-Ionen, müssen die Mengen dieser beiden neuen Ionen vermehrt werden, da das Wasser noch weniger dissoziiert ist. Dieses Gleichgewicht wird aber fortwährend gestört, da die freien $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen sich mit den Anionen (I) und (II) zu den sehr wenig dissoziierten komplexen Anionen

$$\begin{array}{c} 'OOC-CH-CH-COO' \\ \quad | \qquad | \\ \quad O \quad OH \\ \quad | \\ \quad Cu \\ \quad | \\ \quad O \quad OH \\ \quad | \qquad | \\ 'OOC-CH-CH-COO' \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} 'OOC-CH-CH-COO' \\ | \quad | \\ O \quad O \\ \diagdown \diagup \\ Cu \end{array}$$

verbinden. Steigert man die OH'-Konzentration noch mehr, so können auch komplexe Anionen wie

$$\begin{array}{c} 'OOC-CH-CH-COO' \\ \quad | \qquad | \\ \quad O \quad ONa \\ \quad | \\ \quad Cu \\ \quad | \\ \quad O \quad ONa \\ \quad | \qquad | \\ 'OOC-CH-CH-COO' \end{array}$$

usw. auftreten. Verschiedenen komplexen Anionen dieser oder ähnlicher Art entsprechen dann normal ionisierende Alkalisalze. Es ist dadurch das Wesen der Fehlingschen und ähnlicher Lösungen im großen ganzen aufgeklärt worden.

9. Cuprioxalatkomplexe.[266a]) Löst man Cuprioxalat in Ammoniumoxalatlösung auf, so bekommt man eine blaue Lösung, welche im elektrischen Potentialgefälle nach der Anode hin wandert. Wird eine Ammoniumoxalatlösung mit Cuprioxalat gesättigt, so bleibt der Gefrierpunkt unverändert. Diese Resultate lassen sich durch die Annahme der Bildung eines Komplexions, $[Cu(C_2O_4)_2]''$, erklären. Elektromotorische Messungen nach der Methode von Bodländer haben die Richtigkeit dieser Annahme bewiesen. Aus Löslichkeitsmessungen läßt sich dann der Wert von $\frac{[Cu(C_2O_4)_2]''}{[CuC_2O_4][C_2O_4]''}$ zu $4 \cdot 10^{-3}$ berechnen.

10. Imidkomplexe. Ley und Werner[266b]) haben komplexe Salze vom Typus $Me_2Cu(NR)_4$, wo Me = Alkalimetall und NHR = Säureimid, erhalten. Diese Salze besitzen eine rote bis violette Farbe. Das Kupferatom ist hier in einem anionischen Komplex enthalten.

Verbindungen mit komplexen Anionen. B. Cuprokomplexe.

Allgemeine Bemerkungen. Das Cuproion besitzt wegen seiner schwächeren Elektroaffinität eine stärkere Tendenz zur Bildung von komplexen Anionen als das Cupriion. Bei Gegenwart von viel schwachen oder leicht oxydablen Anionen, wie z. B. J', CN', SO_3'', S_2O_3'', können $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen in erheblicher Konzentration nicht stabil existieren, sondern laden sich zu Cuproionen um bei gleichzeitiger Entladung oder Oxydation der Anionen, wobei die gebildeten Cuproionen sich leicht mit einem oder zwei Anionen zu beständigen Komplexanionen verbinden. Auf diese Weise entstehen die komplexen Cuprojod-, Cuprocyan-, Cuprosulfit- und Cuprothiosulfatverbindungen. Dieses Verhalten erklärt auch, warum die obengenannten Anionen keine, oder

wenigstens keine in beträchtlicher Konzentration stabil auftretenden Cuprikomplexe bilden.

Bei solchen Entladungsreaktionen können sich die gebildeten komplexen Cuproanionen mit noch vorhandenen Cuprikationen zu Cupri-Cuprosalzen vereinigen, welche sich dann beim Überschreiten ihrer Löslichkeitsprodukte im festen Zustande ausscheiden können. Auf diese Weise entstehen die roten Cupricuprosulfite, die Cupriammoniakcuprocyanide und -cuprochloride usw.

Vielen der komplexen Cuproverbindungen begegnet man in der alltäglichen Praxis, wie z. B. bei der Auflösung von Cuprochlorid in Salzsäure oder Alkalichloriden, bei der Trennung von Cu und Cd mittels KCN usw. In der Tat darf man sagen, daß die Chemie der wäßrigen Lösungen der Cuprosalze fast ausschließlich eine Chemie von Komplexverbindungen ist.

1. Halogenkomplexe. Über die Cuprohalogenkomplexe ist das Nötige in einem früheren Abschnitt schon mitgeteilt worden (siehe S. 505).

Des Vergleiches wegen seien hier die Komplexkonstanten, d. h. die Konstanten k der Gleichung $[CuX_2]' = k_x [Cu^{\cdot}] . [X']^2$ angeführt.[32])

Komplexkonstanten der Cuprohalogenkomplexe:

$$k_{Cl} = 3{,}95 \cdot 10^4$$
$$k_{Br} = 1{,}1 \cdot 10^5$$
$$k_J = 1{,}55 \cdot 10^8 .$$

Wie man sieht, steigt die Tendenz zur Komplexbildung mit abnehmender Elektroaffinität.

Die folgenden Verbindungen sind dargestellt worden:

$H(CuCl_2)$ [234])	$Cs_3(CuCl_4) \cdot H_2O$ [269])
$K_2(CuCl_3)$ [239, 267])	$Cs_3(Cu_2Cl_5)$ [269])
$(NH_4)_2(CuCl_3)$ [239, 267])	$(NH_4)_2(CuBr_3)$ [267])
$NH_4(CuCl_2)$? [268])	$2NH_4CuBr_2 \cdot H_2O$. [267])
$(NH_4)_2(Cu_3Cl_5)$ [171, 267])	$(NH_4)(CuJ_2)$ [267])
$Cs(Cu_2Cl_3)$ [269])	$(NH_4)(CuJ_2) \cdot H_2O$. [270])

Alle diese Verbindungen sind farblos, im starken Gegensatz zu den entsprechenden Cuprisalzen.

Die drei Cuprohaloide lösen sich in Ammoniumthiosulfatlösung auf, und aus diesen Lösungen erhält man große farblose Kristalle von der Zusammensetzung[271])

$$NH_4(CuX_2) \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3 ,$$

welche sich durch Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation an der Luft auszeichnen.

Bemerkenswert sind auch die doppeltkomplexen Salze

$$(Cu\,4NH_3)^{\cdot\cdot}(CuCl_2)'_2 \cdot 2H_2O$$
$$(Cu\,4NH_3)^{\cdot\cdot}(CuJ_2)'_2$$

(vgl. den Abschnitt über Metallammoniakate). Über „Additionsverbindungen" der Cuprohalogensalze mit Estern der phosphorigen Säure, Phosphinen usw. vgl. Arbusow[271a]).

Carbonylkomplexe. Bekanntlich[272]) wird CO durch Lösungen von CuCl in starker HCl- oder Ammoniaklösung absorbiert. Im ersteren Falle handelt es sich um eine Vereinigung von CO mit den komplexen Cuprochloranionen, wobei ein umkehrbares Gleichgewicht sich einstellt. Aus der mit CO gesättigten Lösung ist die vermeintliche Verbindung $2CuCl \cdot CO \cdot 2H_2O$

abgeschieden worden.[272] Es soll sich auch die Verbindung[273] $CuCl \cdot CO \cdot 2H_2O$ aus CuCl und CO bei Gegenwart von HCl und H_2O bilden. Die Carbonylkomplexe bedürfen wohl weiterer Untersuchung.

2. Cuprocyanide. Setzt man KCN-Lösung zu der Lösung eines Cuprisalzes, so entsteht zuerst in kalter Lösung eine braungelbe Fällung von Cupricyanid, welches sich beim Stehen unter Cyanentwickelung in das grüne Cupricuprocyanid verwandelt (Rammelsberg). Erhitzt man die Lösung, oder arbeitet man von Anfang an in warmer Lösung, so wird unter Cyanentbindung weißes Cuprocyanid gebildet. Es findet hier eine Umladung des $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ statt, bei gleichzeitiger Oxydation von $(CN)'$ zu CN:

$$Cu^{\cdot\cdot} + (CN)' \longrightarrow Cu^{\cdot} + CN$$
$$2\,CN \longrightarrow (CN)_2$$
$$Cu^{\cdot} + (CN)' \longrightarrow CuCN\ (\text{fest}).$$

Das weiße CuCN löst sich im Überschuß des Fällungsmittels auf, wobei komplexe Cuprocyanionen und entsprechende Salze gebildet werden.

Die Natur dieser Komplexlösungen ist von Kunschert[274] nach der Bodländerschen Methode studiert worden. Es möge das folgende Beispiel genügen, um die hier obwaltenden Verhältnisse zu kennzeichnen. Eine U-Röhre enthielt eine Lösung von AgCN in KCN, welche für das komplexe $KAg(CN)_2$ 0,05 normal, für KCN 0,1 normal war. In jeden Schenkel tauchte eine Ag-Elektrode. Im einen Schenkel wurde nun die Lösung mit dem vierfachen Volumen reinen sauerstofffreien Wassers verdünnt, in dem anderen mit vier gleichen Volumina einer Lösung von CuCN in KCN, die für Kupfer 0,099 normal war und auf 1 Mol CuCN 2,5 Mole KCN enthielt. (Ein Mol festes CuCN braucht zur Lösung 2,5 Mole KCN.)

Die EMK. dieser Kette betrug 0,049 Volt, wobei das Ag in der Cu-freien Lösung negativer Pol war. Da beide Lösungen gleich viel Silbersalz enthielten, so folgt:

$$0{,}049 = 0{,}0575 \log\left(\frac{(CN)_1}{(CN)_2}\right)^2,$$

woraus sich

$$\frac{(CN)_1}{(CN)_2} = 2{,}7$$

ergibt.

Die erste Lösung war nach dem Verdünnen mit Wasser 0,02-normal in bezug auf KCN, so daß die KCN-Konzentration der anderen durch Zusatz der Kupfersalzlösung auf $0{,}02/2{,}7 = 0{,}0081$ gesunken war. In dieser Lösung waren also noch $0{,}02 - 0{,}0081 = 0{,}0119$ Mole KCN durch $0{,}8 \cdot 0{,}099 = 0{,}079$ Mole CuCN gebunden, d. h. durch 1 Mol CuCN war noch 0,16 Mol KCN gebunden, im ganzen also $2{,}5 + 0{,}16 = 2{,}66$ Mole KCN.

Auf diese Weise wurde gefunden, daß das Verhältnis [CuCN]/[KCN] im komplexen Salze bei zunehmender KCN-Konzentration (0,005 bis 0,276 normal) von 1/2,5 bis 1/2,9 stieg, was auf die Existenz der Komplexionen $[Cu_m(CN)_{4m}]$ und $[Cu_m(CN)_{3m}]$ hindeutet. Die Konzentration des Kupferelements war durchschnittlich etwa 0,06 normal.

Um nun den Wert von m zu bestimmen, muß man Konzentrationsketten mit gleichem Gehalt an komplexem Kupfersalz und verschiedenem KCN-Gehalt mit Cu-Elektroden messen. Ist die Formel des komplexen Anions $Cu_m(CN)_n$, so gilt hier die Gleichung $[Cu]^m \cdot [CN]^n = k \cdot D$, wo $D =$ Konzentration des komplexen Anions. Daraus folgt

$$\frac{[Cu]_1}{[Cu]_2} = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{[CN]_2}{[CN]_1}\right)^{\frac{n}{m}},$$

und für die EMK. ε der Kette (da $D_1 = D_2$)

$$\varepsilon = 0{,}0575 \log \frac{[Cu]_1}{[Cu]_2} = 0{,}0575 \frac{n}{m} \log \frac{[CN]_2}{[CN]_1}.$$

Die Messung dieser Ketten hat Schwierigkeiten geboten, doch wurde mittels Amalgamelektroden gefunden, daß $3 < \frac{n}{m} < 4$ ist. In der Lösung existieren daher hauptsächlich die Ionen $[Cu(CN)_3]''$ und $[Cu(CN)_4]'''$ und die entsprechenden Komplexsalze $K_2[Cu(CN)_3]$ und $K_3[Cu(CN)_4]$.

In den in bezug auf KCN konzentrierteren Lösungen, wo die Konzentration der $Cu(CN)_3''$-Ionen verhältnismäßig klein ist, wird das Potential einer Cu-Elektrode nach den Messungen von Kunschert durch die Gleichung

$$\varepsilon = -1{,}130 + 0{,}0575 \log \frac{D}{(CN')^4}$$

gegeben (bezogen auf die Wasserstoffelektrode).

Nach Bodländer und Storbeck[32]) ist das Potential

$$Cu \,|\, \frac{1n}{1} Cu^{\cdot} = +0{,}454 \text{ Volt}$$

(bezogen auf die H_2-Elektrode). Für die Kette

$$Cu \,|\, \frac{1n}{1} Cu^{\cdot} \,|\, \text{Cyanidlösung} \,|\, Cu$$

hätte man demnach die EMK

$$1{,}584 - 0{,}0575 \log \frac{D}{[CN]^4}.$$

Im Falle einer KCN-Lösung, welche für KCN normal, für komplexes Cyanid 0,1 normal ist, wäre die EMK. $1{,}584 + 0{,}058 = 1{,}642$ Volt. Der Wert von c, der Konzentration der freien $Cu^{\cdot}$-Ionen in dieser Cyanidlösung, ergibt sich darnach aus der Gleichung

$$1{,}642 = 0{,}0575 \log \frac{1}{c}$$

zu $5 \cdot 10^{-29}$. Dieser ungeheuer kleine Wert erklärt, warum in solchen Lösungen H_2S keinen Niederschlag erzeugt. In Lösungen, welche relativ weniger KCN enthalten oder welche überhaupt verdünnter sind, wird jedoch durch Zerfall der Komplexionen die $Cu^{\cdot}$-Konzentration genügend zunehmen können, um mit H_2S eine teilweise Fällung zu geben.[275])

Die Komplexbildungskonstante des Ions $[Cu(CN)_4]'''$ berechnet sich zu

$$\frac{0{,}1}{5 \cdot 10^{-29} \cdot 1} = 2 \cdot 10^{27},$$

woraus die äußerst starke Neigung zur Bildung von Cuprocyanidkomplexen zur Genüge hervorgeht.

Weiteres über das elektromotorische Verhalten von Cuprocyanidlösungen findet man in einer Abhandlung von Spitzer.[119])

Eine ammoniakalische Cuprisalzlösung wird durch KCN ohne anfängliche Fällung und ohne merkliche Entwickelung von freiem Dicyan entfärbt.[276]) Es wird aber eine beträchtlich größere Menge KCN gebraucht, als zur Klärung einer ammoniakfreien Lösung von demselben Gehalt an Cuprisalz notwendig ist, was sich durch Oxydation von $(CN)'$ zu $(CNO)'$ erklären läßt.[275]) Wahr-

scheinlich werden in diesem Falle bei Umladung der Cupri(ammoniak)-Ionen zu Cuproionen gleichzeitig (OH)'-Ionen anstatt (CN)'-Ionen entladen, worauf (CN)' zu (CNO)' oxydiert wird, etwa nach der Gleichung

$$(CN)' + 2(OH) = (CNO)' + H_2O.$$

Die Erscheinung bildet einen Fall der oxydierenden Fähigkeit einer alkalischen Cuprisalzlösung.

Es sind eine große Zahl von komplexen Cuprocyaniden der stark elektroaffinen Metalle dargestellt worden. Sie sind alle farblos und werden entweder durch Kristallisation aus den komplexen Lösungen von CuCN in den betreffenden Cyaniden, oder durch Einwirkung von CuCNS oder CuJ auf dieselben erhalten. Sie gehören den folgenden Typen an (R = einwertiges Kation):

$$R[Cu_2(CN)_3], \quad R_2[Cu_3(CN)_5],$$
$$R[Cu(CN)_2], \quad R_2[Cu(CN)_3], \quad R_3[Cu(CN)_4].$$

Wegen weiterer Einzelheiten muß hier auf die ausführlichen Abhandlungen von Großmann und von der Forst[277]) sowie von Treadwell und v. Girsewald[275]) verwiesen werden.

Interessant sind die Gefrierpunktsmessungen der Lösungen einiger dieser Salze, welche Großmann und von der Forst ausgeführt haben. Die daraus abgeleiteten Werte von i lassen den Grad des Zerfalls der komplexen Ionen einigermaßen erkennen. Die folgende Tabelle gibt Aufschluß darüber:

Gefrierpunktsmessungen von Lösungen komplexer Cyanide.

Formel des Salzes	Konz. (g/Liter)	Gef. Wert von i	Max. i-Wert ohne Zerfall
$Na_2[Cu(CN)_3] . 3H_2O$	5,8693	2,89	3
"	2,9346	3,32	
$K_3[Cu(CN)_4]$	8,9128	3,8	4
"	4,4564	3,87	
"	2,2282	4,3	
$Na_3[Cu(CN)_4] . 3H_2O$	7,4034	4,13	4
"	3,7017	4,43	
"	1,8508	4,77	

Treadwell und v. Girsewald haben das Salz $K_3[Cu(CN)_4]$ auch kryoskopisch untersucht, jedoch unrichtige Schlüsse aus ihren Versuchsresultaten gezogen.

Cupricuprocyanide. Durch Fällung von Cuprisalzlösungen mit ungenügender KCN-Menge sollen verschiedene grüne Cupricuprocyanide gebildet werden.[278]) Nach Wöhler und Gmelin[279]) verwandelt sich braungelbes Cupricyanid in der Kälte in grünes $Cu(CN)_2 \cdot Cu_2(CN)_2 \cdot 5H_2O$ (vergl. das analoge Verhalten von Cuprisulfit) unter Abgabe von $(CN)_2$. Es findet hier wahrscheinlich eine gleichzeitige Entladung von $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ und (CN)' zu (CN) statt und eine darauffolgende Komplexbildung zwischen (CN)' und CuCN, wobei das Löslichkeitsprodukt des Komplexsalzes

$$Cu^{\cdot\cdot}[Cu(CN)_2]'_2 \cdot 5H_2O$$

überschritten wird.

Cupriammoniakcuprocyanide.[184]) Aus einer durch KCN beinahe entfärbten Lösung von $CuSO_4$ in 10proz. Ammoniaklösung läßt sich das grüne Salz

$$(Cu^{\cdot\cdot} \cdot 3NH_3)\,[Cu(CN)_2]'_2$$

auskristallisieren.

Steigert man das NH_3-Potential durch Erhitzen in einer Ammoniak-ammoniumcarbonatlösung unter Druck, so läßt sich dieses Salz in das blaue Salz

$$(Cu^{\cdot\cdot} \cdot 4NH_3)\,[Cu(CN)_2]'_2$$

überführen, während andererseits durch Erwärmen mit Wasser oder sehr verdünntem Ammoniak in offenem Gefäß das violette Salz

$$(Cu^{\cdot\cdot} \cdot 2NH_3)\,[Cu(CN)_2]'_2$$

erhalten wird. Von mehreren Autoren sind verschiedene andere Cupriammoniakcuprocyanide beschrieben worden, deren wirkliche Existenz aber zweifelhaft erscheint.[184])

3. Cuprorhodanocyanide. Bei der Einwirkung von KCN-Lösung auf Cu(CNS) erhielt Großmann[280, 281]) die farblose Verbindung

$$K_3\,[Cu(CN)_3(CNS)] \cdot \tfrac{1}{2}\,H_2O\,,$$

ebenso auch durch Auflösen von 1 Mol CuCN in 2 Molen KCN, Zufügen von 1 Mol KCNS und Einengen. Durch Auflösung von CuCN in konzentrierten Lösungen von KCNS und NH_4CNS hat Großmann ferner die Verbindungen

$$K_3\,[Cu_2(CN)_2(CNS)_3]$$
$$(NH_4)_3\,[Cu_2(CN)_2(CNS)_3]$$

dargestellt.

4. Cuprorhodanide. Die bis jetzt dargestellten Salze gehören den Typen $M[Cu(CNS)_2]$ und $M_5[Cu_2(CNS)_7]$ an.[281]) Bekannt sind die Verbindungen[282])

$$Cs\,[Cu(CNS)_2]$$
$$Cs_3Ba\,[Cu_2(CNS)_7]$$
$$Cs_3Sr\,[Cu_2(CNS)_7]\,,$$

welche alle farblos sind.

Durch Verbindung mit dem Neutralatom S hat sich das sehr schwache Ion (CN)' in elektroaffiner Beziehung sehr verstärkt. Die komplexen Cuprorhodanidionen sind deshalb viel unbeständiger als die Cuprocyanidionen, d. h. sie dissoziieren viel leichter in die einfachen Ionen.

Das Salz $NH_4\,[Cu(CNS)_2] \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$ ist von Rosenheim und Steinhäuser[271]) beschrieben worden.

5. Cuprosulfatkomplexe. Es ist von Abel[34]) bewiesen worden, daß eine schwefelsaure $CuSO_4$-Lösung, welche ins Gleichgewicht mit metallischem Kupfer gebracht worden ist, dennoch bei der Elektrolyse genau oder beinahe genau so viel Kupfer an die Kathode abgibt, als ob die Lösung nur Cuprikupfer enthielte.

Da nun die Theorie von Nernst verlangt, daß die Ionen im Verhältnis ihrer Gleichgewichtskonzentrationen herauselektrolysiert werden müssen, und man leicht nachweisen kann, daß die obige Lösung eine beträchtliche Menge von „Cuprokupfer" enthält, so folgt notwendig, daß die Zahl der Cuproionen sehr klein ist, d. h. daß das Cuprokupfer fast ausschließlich in der Form von komplexen Cuprosulfatanionen existieren muß. Die sehr genauen Versuche von Richards[87]), Collins und Heimrod haben erwiesen, daß in der Tat die Kathode etwas mehr an Gewicht zunimmt, als ob bloß $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen vorhanden wären, doch ist der Unterschied nur sehr klein.

Über die Natur dieser Komplexionen kann man nach Abel auf folgende Weise Aufschluß bekommen:

Sättigt man eine schwefelsaure Lösung von $CuSO_4$ an metallischem Kupfer, so entsteht das Gleichgewicht

$$Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot},$$

wonach

$$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2} = \text{konst.}$$

Wir nehmen hier gemäß den Untersuchungen von Bodländer und Storbeck (siehe S. 515) an, daß das Cuproion die Formel $Cu^{\cdot}$ besitzt. Es gilt auch

$$[Cu^{\cdot\cdot}] = \text{konst.}\,\frac{[CuSO_4]}{[SO_4]}.$$

In der schwefelsauren Lösung wird nun die Dissoziation des Cuprisulfats gering sein. Variiert man die $CuSO_4$-Konzentration bei gleichbleibender H_2SO_4-Konzentration, so gilt deshalb sehr annähernd

$$[Cu^{\cdot\cdot}] = \text{konst. [Gesamtcuprikupfer]}.$$

Die Komplexbildung des Cuprokupfers läßt sich nach dem Schema

$$m\,Cu^{\cdot} + n\,SO_4'' \rightleftarrows [Cu_m(SO_4)_n]^{(2n-m)},$$

darstellen, woraus folgt

$$[Cu^{\cdot}] = \text{konst.}\,\frac{[Cu_m(SO_4)_n]^{\frac{1}{m}}}{[SO_4]^{\frac{n}{m}}}$$

oder bei gleichbleibender H_2SO_4-Konzentration

$$[Cu^{\cdot}] = \text{konst.}\,[Cu_m(SO_4)_n]^{\frac{1}{m}}.$$

Da das Cuprokupfer praktisch vollständig als Komplexanion vorhanden ist, so läßt sich diese Gleichung wie folgt schreiben

$$[Cu^{\cdot}] = \text{konst. [Gesamt-Cuprokupfer]}^{\frac{1}{m}}.$$

Variiert man deshalb die Cuprisulfatkonzentration bei konstanter Sättigung an metallischem Kupfer und gleichbleibender H_2SO_4-Konzentration, so muß

$$\frac{\text{[Gesamt-Cuprikupfer]}}{\text{[Gesamt-Cuprokupfer]}^{\frac{2}{m}}} = \text{konst.}$$

oder

$$\frac{\sqrt{\text{[Ges.-Cuprikupfer]}}}{\text{[Ges.-Cuprokupfer]}^{\frac{1}{m}}} = \text{konst.},$$

wo die eckigen Klammern molare Konzentrationen bedeuten.

Bei seinen Versuchen (bei 100°) hat Abel die Cuprokupferkonzentration aus der Menge des gelösten Kupfers bestimmt. Zieht man von der ursprünglichen $CuSO_4$-Konzentration die auf diese Weise erhaltene Gesamt-Cuprosulfatkonzentration ab, so bekommt man die nach Einstellung des Gleichgewichts vorhandene Gesamt-Cuprisulfatkonzentration.

In der folgenden (von Abel herrührenden) Tabelle bedeuten die Konzentrationen Mole pro Liter:

Temp. 100°. Normale Schwefelsäure

Ci Konz. von ges. Cuprikupfer	Co Konz. von ges. Cuprokupfer	$k = \frac{\sqrt{Ci}}{Co}$, m = 1	$k' = \frac{Ci}{Co}$, m = 2
0,01445	0,00143	83,8	10,1
0,15545	0,00455	86,7	34,2
0,2457	0,00589	84,2	41,7
0,32795	0,00673	85,2	48,7
0,98872	0,01208	82,4	82

Es folgt unzweideutig daraus, daß m = 1 ist. Demnach ist die Formel des Komplexions $Cu(SO_4)_n$. Es ist wohl wahrscheinlich, daß im Gebiet der obigen Konzentrationen auch n = 1 ist, obgleich die angeführten Versuche nichts über den Wert von n aussagen können.

Abel hat die Werte der Gleichgewichtskonstante k bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, und daraus vermittels der van't Hoffschen Formel

$$q = -RT^2 \frac{d \log k}{d T}$$

die Wärmetönung der Reaktion

$$CuSO_4 + SO_4'' + Cu \longrightarrow 2(CuSO_4)',$$

um die es sich bei den beschriebenen Versuchen hauptsächlich handelt, berechnet. Es ergab sich die Wärmetönung zu rund —3400 cal. Dieser negative Wert beweist, daß sich das Gleichgewicht bei Erhöhung der Temperatur zugunsten des Cuprosulfats verschiebt, was sehr leicht zu demonstrieren ist; denn eine bei 100° mit metallischem Kupfer gesättigte schwefelsaure Lösung von Cuprisulfat scheidet beim Abkühlen metallisches Kupfer aus. Man hat hier ein schönes Beispiel der Kristallisation eines Metalls aus einer homogenen wäßrigen Lösung (vgl. dieselbe Erscheinung beim Silber).

6. Cuprosulfitkomplexe. Die interessanteste aller dieser komplexen Verbindungen ist das rote, zuerst von Chevreul dargestellte Cupricuprosulfit, $CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot 2H_2O$, welches wohl als $Cu^{\cdot\cdot}(CuSO_3)'_2 \cdot 2H_2O$ aufzufassen ist. Es bildet sich unter den verschiedensten Bedingungen, wenn $Cu^{\cdot\cdot}$- und SO_3''-Ionen in Lösung zusammentreffen[283]), besonders wenn metastabile Zustände durch Erhitzen der Lösung aufgehoben werden. Leitet man z. B. SO_2 langsam in eine 10proz. Lösung von $CuSO_4$ beim Vorhandensein von metallischem Cu, oder erhitzt man die dunkelgrüne Lösung, welche beim Einleiten von SO_2 in eine gut gekühlte Suspension von $Cu(OH)_2$ in Wasser entsteht, so bildet sich in beiden Fällen das rote Cupricuprosulfit.[284])

In der Tat scheint im allgemeinen sowohl Cupri- wie Cuprosulfit instabil in bezug auf das rote komplexe Salz zu sein.[285]) Beim Zusammentreffen von $Cu^{\cdot\cdot}$- und SO_3''-Ionen findet wohl zuerst eine teilweise Umladung von $Cu^{\cdot\cdot}$- zu $Cu^{\cdot}$-Ionen bei gleichzeitiger Oxydation von SO_3'' zu SO_4'' statt, worauf eine Bildung von komplexen $(CuSO_3)'$-Ionen folgt. Es befinden sich dann in der Lösung sowohl $Cu^{\cdot\cdot}$- wie $(CuSO_3)'$-Ionen. Die Ausscheidung des Salzes $Cu^{\cdot\cdot}(CuSO_3)'_2 \cdot 2H_2O$ erfolgt wegen seiner relativ kleinen Löslichkeit. Man hat hier wohl mit dem folgenden Komplex von gekoppelten Einzelreaktionen zu tun:

a) Entladung von $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ bei gleichzeitiger Oxydation von SO_3'':

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot} + 2\oplus$$
$$SO_3'' + OH' \rightleftarrows SO_4'' + H^{\cdot} + 2\ominus$$

(oder $2\,OH' \rightleftarrows H_2O + O + 2\ominus$ und $SO_3'' + O = SO_4''$).

Noch einfacher könnte man hier auch eine gleichzeitige Entladung, sowohl von SO_3''- wie $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, und eine darauf folgende Wirkung des entladenen SO_3 auf das Wasser annehmen:

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + SO_3'' = 2\,Cu^{\cdot} + SO_3$$
$$SO_3 + H_2O = 2\,H^{\cdot} + SO_4''\,.$$

Wenigstens hätte diese Auffassung den systematischen Vorteil, den Zusammenhang dieser Erscheinung mit den bei CN'- und J'-Ion stattfindenden besser hervortreten zu lassen. In den beiden letzteren Fällen können sich die entladenen Anionen zu stabilen Molekeln „polymerisieren", $(CN)_2$ und J_2. Nicht ausgeschlossen wäre auch hier eine „Polymerisation" der halbentladenen SO_3'-Ionen zu Dithionatanionen, $SO_3' - SO_3'$. Die hier obwaltenden Verhältnisse sind aber noch nicht genügend erforscht worden.

b) Komplexbildung: Etwa wie $Cu^{\cdot} + SO_3'' \rightleftarrows (CuSO_3)'$ usw.

Die beiden Reaktionsserien a) und b) stellen in Wirklichkeit gestörte Gleichgewichte dar, wobei die „störenden" Umstände die Oxydierbarkeit der Sulfitionen, und die Komplexbildung bei den Cuproionen sind.

Beim Zusatz von Alkalisulfit zu Cuprisalzlösungen entstehen gelbe bis gelbbraune Fällungen, die beim fortgesetzten Zusatz von Alkalisulfit sich zu gelben bis farblosen Lösungen wieder auflösen. Man hat es hier wie im vorigen Falle mit Entladung von Cupri- zu Cuproionen und Bildung von Komplexanionen zu tun.

Aus solchen Lösungen sind auf verschiedene Weise eine sehr große Anzahl verwickelter komplexer Cuprosalze erhalten worden, welche jedoch nach Rosenheim und Steinhäuser[286]) zum großen Teil Gemenge oder isomorphe Gemische verschiedener einfacher Typen darstellen. Dies gilt speziell für die Natriumsalze. Rosenheim und Steinhäuser haben die chemische Individualität mehrerer Salze festgestellt, welche wahrscheinlich als Alkalicuprosulfite, $M^{\cdot}(CuSO_3)'$, oder als Doppelverbindungen dieser mit Alkalisulfiten aufzufassen sind. Die Lösungen dieser Salze sind meistenteils instabil in bezug auf das Salz von Chevreul, welches sich dann, oft binnen kurzer Zeit, ausscheidet.

Beim Zusatz von überschüssigem H_2SO_3 zu einer ammoniakalischen $CuSO_4$-Lösung entsteht eine gelbe Flüssigkeit, welche tiefrot wird.[287]) Sie enthält wohl komplexe Salze.

7. Cuprothiosulfatkomplexe. Auf Zusatz von Natriumthiosulfat zu Cuprisalzlösungen treten verschiedene Färbungen auf, von hellgrün bis gelb und schließlich bei großem Überschuß farblos.

Man hat es hier mit ähnlichen Verhältnissen wie bei den Sulfiten zu tun. $Cu^{\cdot\cdot}$ entladet sich zu $Cu^{\cdot}$ bei gleichzeitiger Oxydation von S_2O_3'' und Bildung von komplexen Cuprothiosulfatanionen, wie $(CuS_2O_3)'$ usw. Dabei bleibt die Natur der Oxydationsprodukte der S_2O_3-Ionen unsicher, denn es können S_4O_6''-, SO_3''- und SO_4''-Ionen gebildet werden. Im ersten Falle hätte man die Reaktionen

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,S_2O_3'' = 2\;Cu^{\cdot} + S_4O_6''$$
$$Cu^{\cdot} + S_2O_3'' = (CuS_2O_3)'\ \text{usw.}$$

In diesem Falle sind, wohl hauptsächlich wegen der Löslichkeitsverhältnisse, keine Cupricuprothiosulfate bekannt.

Aus den gelben und farblosen Lösungen sind eine große Zahl von angeblichen Doppelsalzen isoliert worden, jedoch sind nach Rosenheim und Steinhäuser[286]) die beschriebenen Natriumsalze lauter isomorphe Gemische oder vielmehr feste Lösungen von $Cu_2S_2O_3$ in $Na_2S_2O_3$.

Von den K- und NH_4-Salzen scheinen einige wirklichen chemischen Individuen zu entsprechen.

O. L. Shinn[288]) hat neulich das Salz

$$3Cu_2S_2O_3 \cdot 4Na_2S_2O_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_3 \cdot 6NH_3$$

dargestellt.

Die meisten dieser Alkalicuprothiosulfate zersetzen sich leicht unter Ausscheidung von Cu_2S. Das Salz $K_4[Cu_2(S_2O_3)_3] \cdot 2H_2O$ ist jedoch recht beständig und läßt sich aus Wasser umkristallisieren.

8. Cuprosulfidkomplexe. Durch langsame Abkühlung einer Schmelze von Cu_2S und Na_2S ist die Verbindung Na(CuS) in stahlblauen Kristallnadeln erhalten worden.[289])

Durch Zusammenschmelzen von Cu-Pulver mit Alkalicarbonat und S und nachherige Auslaugung der abgekühlten Schmelze hat Schneider[290]) die folgenden Komplexsalze erhalten:

a) $K_2S \cdot 3Cu_2S \cdot 2CuS$. Stahlblaue, metallglänzende, quadratische Kristallblätter. Diese Substanz ist wohl als $KCu^{\cdot\cdot}(Cu^{\cdot}S'')_3$ aufzufassen. Durch Erhitzen von CuO mit KCNS auf Rotglut hat Milbauer[290a]) dieselbe Verbindung erhalten.

b) $Na_2S \cdot CuS \cdot Cu_2S$. Dunkelschwarzblaue, metallglänzende Nadeln, vielleicht als $Na_2Cu^{\cdot\cdot}(Cu^{\cdot}{}_2S''_3)$ aufzufassen.

Durch Zusammenschmelzen von Cu, Fe, S und K_2CO_3 hat Schneider prachtvoll glänzende, buntfarbige Kristalle der Zusammensetzung $K_2S \cdot FeS \cdot \cdot Cu_2S \cdot CuS$ erhalten. Dies wäre vielleicht als das komplexe Tripelsalz $K_2Cu^{\cdot\cdot}Fe^{\cdot\cdot}(Cu^{\cdot}S''_2)_2$ aufzufassen.

Darnach wären die obigen Verbindungen als Salze der komplexen Cuproschwefelanionen $(CuS)'$, $(CuS_2)'''$ und $(Cu_2S_3)''''$ anzusehen. Die Sache bedarf wohl weiterer Untersuchung.

Eine merkwürdige Reihe von roten Salzen[260]) entsprechen der komplexen Säure, $H(CuS_4)$. Das Ammoniumsalz, $NH_4(CuS_4)$ wurde zuerst von Peltzer entdeckt. Er erhielt es durch Eintropfen einer Cupriammoniaksulfatlösung in starke Ammoniumpolysulfidlösung, bis eben ein bleibender Niederschlag kam, Filtrieren und Auskristallisierenlassen des Filtrats. Nach Peltzer haben Bloxam und Gescher das Salz neu entdeckt und weiter untersucht, während Vohl, Heumann und Priwoznik andere Darstellungsweisen beschrieben haben. Von allen diesen Forschern wurde dem Salz die Formel $(NH_4)_2Cu_2S_7$ zugeschrieben. Erst durch die Untersuchung von Hofmann und Höchtlen wurde die richtige Formel festgestellt. Schließlich haben Biltz und Herms die komplexe Natur dieses Salzes richtig erkannt und die analogen K-, Rb- und Cs-Salze dargestellt. Die letztgenannten Forscher haben auch kompliziertere Salze vom Typus $K_2Cu_3S_{10}$ beschrieben.

Bei der Entstehung von Salzen der Säure $H(CuS_4)$ aus Cupriverbindungen und Alkalipolysulfidlösungen findet die Entladungsreaktion $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$ statt. Wahrscheinlich ist es die Bildung von beständigen komplexen Cuprosulfidanionen, welche diese Verschiebung des Cupri-Cuproionengleichgewichts bewirkt.

9. Komplexe Salze der Thioglykolsäure. Beim Zusatz von Cuprisalzen zu Lösungen von Salzen der Thioglykolsäure $CH_2SH \cdot COOH$ findet eine Entladung von Cupri- zu Cuproion statt, während gleichzeitig Thioglykolsäure oxydiert wird (vergl. das analoge Verhalten von Sulfiten und Thiosulfaten). Die Ursache dieser Gleichgewichtsverschiebungen ist die Bildung von beständigen komplexen Cuproanionen und entsprechenden Salzen. Claesson[290b]) erhielt die feste komplexe Säure, $CH_2SCu \cdot COOH$, sowie das Ba-Salz, $(CH_2SCu \cdot COO)_2Ba$. Rosenheim und Davidsohn[290c]) haben das Na-Salz eines komplexen Cuprothioglykolsäureanions dargestellt.

Wirkung von Säuren, Alkalien, Ammoniak, Salzlösungen usw. auf metallisches Kupfer.

Wie man aus den elektrolytischen Potentialen des Kupfers und des Wasserstoffs schließen kann, sind nichtoxydierende Säuren außerstande, Kupfer unter Entwicklung von gasförmigem H_2 bei atmosphärischem Drucke aufzulösen. Dies gilt natürlich nur bei einigermaßen normaler Ionisation der gebildeten Cu-Verbindungen (siehe weiter unten).

Die Nichtauflösbarkeit von Cu in verdünnter H_2SO_4 (5—10 Proz.) ist z. B. durch die Versuche von Schuster[291]) und Gannon[292]) exakt bewiesen worden. Wird aber die Konzentration des entstehenden Wasserstoffs und Kupferions auf einem außerordentlich kleinen Wert gehalten, so kann das Potential des Kupfers größer als das des Wasserstoffs werden, wodurch eine Auflösung des Kupfers ermöglicht wird. Solch einen oxydierenden „Depolarisator" bildet der freie Sauerstoff selbst. Bei Anwesenheit von freiem Sauerstoff wird Cu durch verdünnte, selbst ganz schwache Säuren gelöst oder angegriffen. Das bekannteste Beispiel hiervon bildet wohl die Einwirkung von CO_2 auf Cu bei Anwesenheit von feuchter Luft, wobei basisches Carbonat entsteht (Patina, Aerugo nobilis). Auch schwache organische Säuren können Cu beim Vorhandensein von Luftsauerstoff auflösen, so daß man Nahrungsmittel in offenen Kupfergefäßen nicht aufbewahren darf. Es fragt sich nun, wie der Mechanismus der Sauerstoffwirkung aufzufassen ist. Wenn ein Atom Kupfermetall in den Ionenzustand übergeht, d. h. gelöst oder angegriffen wird, so muß es eine oder zwei positive Valenzladungen aufnehmen, weshalb in der Lösung gleichzeitig eine oder zwei positive Ladungen verschwinden oder negative entstehen müssen. Bei der Auflösung des Kupfers unter Mithilfe von O_2 werden nun wahrscheinlich zwei H·-Ionen gleichzeitig entladen, welche sich zunächst mit einer Sauerstoffmolekel zu Hydroperoxyd verbinden[293]):

$$Cu + 2\oplus \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot}$$
$$2H^{\cdot} \rightleftarrows 2H + 2\oplus$$
$$2H + O_2 \rightleftarrows H_2O_2.$$

Durch die letzte Reaktion wird die Wasserstoffkonzentration auf einem minimalen Wert gehalten. Sind andere oxydierbare Substanzen vorhanden, so werden sie durch das gebildete H_2O_2 oxydiert.[294]) Sonst wird das letztere bei Gegenwart von metallischem Kupfer in der Lösung rasch zerstört, wobei eine weitere Auflösung von Cu stattfindet:

$$Cu + H_2O_2 + 2H^{\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2H_2O.$$

Wollte man die Annahme einer H_2-Ausscheidung vermeiden, so könnte man vielleicht eine unter der katalytischen Wirkung des Metalls erfolgende

Ionisation des Sauerstoffs annehmen, wobei für jedes entstehende $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion zwei OH'-Ionen auftreten, etwa wie folgt:

$$Cu + 2\oplus \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot}$$
$$O + H_2O + 2\ominus \rightleftarrows 2(OH)'$$
$$2(OH') + 2H^{\cdot} \rightleftarrows 2H_2O$$

Eine solche Auffassung würde vielleicht dem Vorgange in der Kette Pt (mit Sauerstoff beladen) | verdünnte H_2SO_4 | Cu entsprechen.

Wenigstens wäre eine Aktivierung des Sauerstoffs unter dem Einfluß des Metalls nicht ausgeschlossen. Wie nun auch der Mechanismus dieser Sauerstoffwirkung zu erklären ist, so läßt sich folgendes mit Sicherheit sagen. Die zur Bildung von freiem Wasserstoff aus Wasserstoffion nötige freie Energie hängt von dem Druck des Wasserstoffs ab und wird desto kleiner sein, je kleiner jener Druck ist. Wird nun dieser Druck genügend klein gehalten, so kann der Teilvorgang $2H^{\cdot} \longrightarrow H_2$ mit einer so großen Abnahme der freien Energie verbunden sein, daß der gekoppelte Gesamtvorgang $Cu + 2H^{\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + H_2$ auch einer Abnahme der freien Energie entspricht, obwohl der Teilvorgang $Cu \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ sich allein mit einer Zunahme der freien Energie abspielt.

Eine Ionisation des Kupfers bei gleichzeitiger Entladung der $H^{\cdot}$-Ionen zu Wasserstoff von atmosphärischem Drucke kann jedoch stattfinden (d. h. entspricht einer Abnahme der freien Energie), wenn durch weitgehende Komplexbildung der osmotische Gegendruck der elementaren Kupferionen nur einen sehr geringen Wert erreichen kann. Auf diese Weise erklärt sich die Auflösung von Kupfer unter Wasserstoffentwicklung in stark konzentrierten Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren.[295]) Es werden hier komplexe Cuprohalogenanionen gebildet, welche in den konzentrierten Säurelösungen nur sehr wenig in einfache Ionen gespalten sind. Fluorwasserstoffsäure hat jedoch praktisch keine Wirkung, was jedenfalls z. T. darauf zurückzuführen ist, daß wegen der stärkeren Elektroaffinität des F-Ions in diesem Falle verhältnismäßig wenige Komplexionen gebildet werden.

Auf Bildung von stark komplexen Cuprocyanionen ist auch die Auflösung von Kupfermetall in konzentrierten KCN-Lösungen unter Wasserstoffentbindung zurückzuführen.[296]) Diesen Reaktionskomplex kann man in die folgende Reihe von elektrisch gekoppelten Teilvorgängen (Gleichgewichtsstörungen) zerteilen.

$$Cu + \oplus \longrightarrow Cu^{\cdot}$$
$$H_2O \longrightarrow H^{\cdot} + OH'$$
$$H^{\cdot} \longrightarrow H + \oplus$$
$$Cu^{\cdot} + 2(CN)' \longrightarrow [Cu(CN)_2]' \text{ (oder ähnliches).}$$

Den Anstoß zu dieser Reihe von Gleichgewichtsverschiebungen bildet die weitgehende Verzehrung der $Cu^{\cdot}$-Ionen durch die Bildung von beständigen Komplexionen.

Ebenso wie das Kupfer sich in KCN-Lösung unter Entwicklung von H_2 bei atmosphärischem Drucke, aber in Lösungen anderer Salze, welche stärker elektroaffine Anionen besitzen, nur unter Mithilfe der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffs auflöst, so löst sich das viel elektronegativere Gold selbst in KCN-Lösung nur bei gleichzeitig stattfindender Sauerstoffdepolarisation auf.

Neue Verhältnisse bietet die Einwirkung von oxydierenden Säuren, wie Salpetersäure, Chromsäure, konzentrierter Schwefelsäure usw. auf Kupfer.

Die Auflösung erklärt sich in diesem Falle durch die oxydierende („depolarisierende") Wirkung der Säuren selbst, wodurch nach der obigen Auffassung die Konzentration des „freien" H_2 auf einen sehr kleinen Wert herabgedrückt wird. Die Geschwindigkeit der Auflösung hängt sehr von der Geschwindigkeit der depolarisierenden Wirkung ab. Im Falle der Salpetersäure haben die Untersuchungen von Millon[297]), Veley[298]) und anderen[299]) gezeigt, daß es die salpetrige Säure ist, welche die depolarisierende Wirkung katalytisch beschleunigt. Ist keine salpetrige Säure ursprünglich vorhanden, oder wird ihre Bildung in merklicher Konzentration durch die Anwesenheit von oxydablen Substanzen wie Harnstoff, Hydroperoxyd, oder oxydierenden Substanzen wie $KClO_4$, $KMnO_4$ verhindert, so sinkt die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers in nicht zu konzentrierter Salpetersäure auf einen sehr kleinen Wert herab.

Man hat hier einen Fall der Autokatalyse, indem, wie es scheint, die gebildete HNO_2 die Geschwindigkeit der Reaktion $HNO_3 + 2H \longrightarrow HNO_2 + H_2O$ stark beschleunigt. Benutzt man in der Kette $Pt|HNO_3|ZnSO_4|Zn$ eine salpetrigsäurefreie Salpetersäure von kleinerer Konzentration als 35 Volumprozent, so entsteht zuerst eine kathodische Wasserstoffpolarisation und dementsprechend nur ein kleiner Strom. Bei Zusatz von ein wenig Kaliumnitrit wird die Wasserstoffpolarisation vernichtet und die Spannung stark vermehrt. Ist die Konzentration der Salpetersäure größer als 35 Volumprozent, so genügt schon die Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure, um eine Wasserstoffpolarisation zu verhindern, wodurch ein starker Strom entsteht.[299])

Die EMK. der Kette: Pb | reine HNO_3 | Cu steigt mit der Zeit auf einen maximalen Wert[300]), was der allmählichen Bildung von HNO_2, wodurch die Depolarisationsgeschwindigkeit der Salpetersäure erhöht wird, zuzuschreiben ist. Auf Zusatz von HNO_2 wird dieser maximale Wert der EMK. sofort erreicht.

Schließlich sei bemerkt, daß, wenn die Auflösung von Cu in Salpetersäure stattfindet, die Bildung von salpetriger Säure mit der Auflösung des Kupfers Schritt hält. Der primäre Vorgang bei der Auflösung des Kupfers in Salpetersäure läßt sich wohl als Gesamtreaktion wie folgt schreiben:

$$Cu + 2H^{\cdot} + NO_3{}' \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + NO_2{}' + H_2O.$$

Ob dabei die obige Auffassung einer Wasserstoffausscheidung bei winzig kleiner Konzentration dem wirklichen Mechanismus dieser Reaktion entspricht, läßt sich bis jetzt kaum mit Sicherheit sagen.

Die Endprodukte der Einwirkung von HNO_3 auf Cu hängen sehr von den Versuchsbedingungen, wie Konzentration der Säure, Temperatur, absoluter Menge der Säure, Konzentration des gebildeten Cuprinitrats usw. ab. Mehrere dieser Produkte, wie NO, N_2O, N_2O_4, dürften nicht unmittelbare Reduktionsprodukte der Säure sein, sondern ihre Entstehung hauptsächlich sekundären Wirkungen der zuerst gebildeten Produkte verdanken.

Nach Ackworth und Armstrong[301]) wächst die Menge des N_2O mit der Verdünnung der Säure und der Zunahme des gebildeten Cuprisalzes.

Über die Natur und relative Menge der Endprodukte ergeben die Untersuchungen von Higley[302]), Freer und Higley[303]) und Montemartini[304]) genaueren Aufschluß. Die folgende Tabelle ist der Arbeit von Higley[302]) entnommen. Die Menge des gelösten Kupfers war in jedem Falle 300 mg, und bei jedem Versuch war mindestens zehnmal so viel Säure vorhanden, als zur Auflösung des Metalls ausreichte.

Endprodukte der Einwirkung von überschüssiger Salpetersäurelösung auf Kupfermetall (Higley).

Temp.	Spez. Gew. der Säure	NO_2 mg	N_2O_3 mg (HNO_2)	NO ccm	N_2O ccm
65°	1,05	—	6,45	58,5	2,61
65°	1,10	—	16,02	54,3	3,36
60°	1,10	—	23,4	52,26	4,03
25°	1,15	—	34,15	51,57	1,35
20°	1,20	—	60,49	45,9	—
20°	1,25	—	74,16	39,0	—
20°	1,30	76,7	141,4	—	—
17°	1,35	177,9	104,03	—	—
0°	1,40	340,5	40,0	—	—
15°	1,40	329,9	42,3	—	—
50°	1,40	327,9	44,7	—	—

Die Auflösung von Cu in konzentrierter H_2SO_4 ist auch der oxydierenden Wirkung der Säure zuzuschreiben.

Diese Reaktion ist von Lunge[305]), Pickering[306]) und Baskerville[307]) studiert worden. Die zwei Hauptvorgänge sind:

$$(1)\quad Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2SO_3 + H_2O\,,$$

welcher sich vielleicht in die Einzelvorgänge,

$$Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H$$

und

$$H_2SO_4 + 2H = H_2SO_3 + H_2O$$

zerlegen läßt, und

$$(2)\quad 5Cu + 4H_2SO_4 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O.$$

Zwischen 0° und 270° herrscht die Reaktion (1) vor, während (2) von 0° bis 100° zunimmt, um dann von 100° bis 270° auf Null zu sinken. Es ist bemerkenswert, daß schon bei 0° eine nachweisbare Einwirkung stattfindet, obwohl kein SO_2 in merklicher Menge unter 130° entwickelt wird. Sobald kein Cu mehr vorhanden ist, beginnen, insbesondere bei höherer Temperatur, die sekundären Reaktionen:

$$Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + H_2O$$
$$CuS + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + S + SO_2 + 2H_2O.$$

Der schwarze Rückstand bei dieser Einwirkung von H_2SO_4 scheint in erster Linie Cu_2S zu sein. Die Bildung der früher vermuteten „Oxysulfide" ist sehr zweifelhaft. Über die Einwirkung von H_2SO_4 auf Cu vgl. auch van Deventer[307a]) und Sluiter[307b]).

Bei Anwesenheit von Sauerstoff löst sich Kupfer schnell in Lösungen, welche freies Ammoniak enthalten. In diesem Falle wird der Gegendruck der freien Kupferionen durch die Bildung von komplexen Cupriammoniakkationen außerordentlich vermindert, während zugleich durch die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs die Konzentration des ausgeschiedenen Wasserstoffs sehr niedrig gehalten wird. Die Reaktion läßt sich wohl in die folgenden „gestörten" Gleichgewichte auflösen:

$$Cu + 2\oplus \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$$
$$Cu^{\cdot\cdot} + xNH_3 \longrightarrow [CuxNH_3]^{\cdot\cdot}$$
$$H_2O \longrightarrow H^{\cdot} + OH'$$
$$2H^{\cdot} \longrightarrow 2H + 2\oplus$$
$$2H + O_2 \longrightarrow H_2O_2.$$

Das gebildete Hydroperoxyd wirkt auch seinerseits als oxydierender Depolarisator, etwa nach der Gleichung:

$$Cu + 2H^{\cdot} + H_2O_2 \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2H_2O,$$

wodurch seiner Anhäufung eine Grenze gesetzt wird. Bei der obigen Reaktion wird auch gleichzeitig etwas Ammoniak zu Nitrit oxydiert.

Einwirkung von wäßrigen Salzlösungen auf Kupfer.[308])

Das Kupfer kann, wie gesagt, in den Ionenzustand übergehen, d. h. gelöst oder angegriffen werden, nur dann, wenn gleichzeitig positive Ionen verschwinden oder negative entstehen. In einer wäßrigen Lösung von Salzen starker Kationen, wie $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, sind es die $H^{\cdot}$-Ionen, welche die kleinste Haftintensität besitzen und deshalb am leichtesten entladen werden. Doch kann das Cu $H^{\cdot}$-Ionen nur zu Wasserstoff von äußerst kleiner Konzentration entladen. Die Lösbarkeit des Kupfers hängt deshalb wesentlich von dem Vorhandensein von Substanzen ab, welche den Wasserstoff genügend schnell wegoxydieren können. Bei Gegenwart der Metalle wirkt nun freier Sauerstoff als oxydierender Depolarisator, wobei nach M. Traube H_2O_2 als Oxydationsprodukt zunächst auftritt. Man hat hier wieder mit der Reihe von gestörten Gleichgewichten zu tun:

$$Cu + 2\oplus \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$$
$$H_2O \longrightarrow H^{\cdot} + OH'$$
$$2H^{\cdot} \longrightarrow 2H + 2\oplus$$
$$2H + O_2 \longrightarrow H_2O_2.$$

Danach wird das Auflösen oder Angreifen des Kupfermetalls durch die folgenden Momente begünstigt:

1. Zunahme der Sauerstoffkonzentration.

Starke Salzlösungen, welche weniger Sauerstoff auflösen, sind nicht so wirksam als verdünntere.[309]) Das Angreifen des Cu wird durch abwechselnde Einwirkung von Salzlösung und Luft in hohem Maße begünstigt, weil in diesem Falle die Nachdiffusion des Luftsauerstoffs sehr erleichtert wird. Ist überhaupt kein Sauerstoff vorhanden, so findet kein Auflösen oder Angreifen statt, vorausgesetzt natürlich, daß keine genügend weitgehende Komplexbildung (wie im Falle von KCN-Lösung) oder keine oxydierende Wirkung von anderen Substanzen stattfinden kann. Zum Beispiel löst sich das schwammige Cu in Abwesenheit von freiem O_2 etwas in alkalischer $NaNO_3$-Lösung[310]), unter Bildung von Nitrit, auf. Es spielt hier das NO_3'-Ion die Rolle des oxydierenden Depolarisators, etwa nach der Gleichung:

$$Cu + NO_3' + H_2O \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + NO_2' + 2OH'.$$

Wahrscheinlich werden komplexe Cuprinitritionen gebildet. Wird schwammiges Cu mit $NaNO_2$-Lösung ohne Zusatz von Alkali bei 90° erhitzt, so bilden sich NO und NH_3. Vielleicht wirkt hier das hydrolytisch gebildete HNO_2 als Oxydator.

2. Verminderung der Kupferionenkonzentration.

a) Bildung von Komplexionen.

Es sei hier auf das Vorhandensein von Ammoniak (hydrolytisch gespaltenen Ammoniumsalzen), Aminosäuren oder deren Estern, und Proteinen, die Amino-Gruppen enthalten, hingewiesen (Bildung von komplexen Kationen). Anorganische Salze, deren Anionen die kleinste Haftintensität und deshalb die größte Neigung zur Bildung von Komplexionen besitzen (vgl. KCN), werden wahrscheinlich am stärksten wirken.

b) Bildung von unlöslichen Verbindungen.

Es darf nicht vergessen werden, daß gleichzeitig mit den $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen auch OH'-Ionen entstehen. Dieser theoretisch notwendige Schluß ist auch experimentell bewiesen worden, denn wenn Luft + NaCl-Lösung auf Cu einwirken, so bildet sich grünes Oxychlorid und die Lösung wird alkalisch.[309])

Es ist deshalb ersichtlich, daß die Löslichkeitsprodukte der möglichen basischen Salze stark ins Spiel treten. Von diesen Salzen sind die verschiedenen basischen Chloride und Carbonate die wichtigsten. Obwohl die Anhäufung der Cupriionen durch die Entstehung dieser festen Salze verhindert wird, so können sie doch durch die Bildung fester Krusten schützend auf das Metall wirken. Eine schnelle Auflösung des Metalls kann deshalb nur insofern zustande kommen, als durch Bildung von komplexen oder sehr wenig dissoziierten Verbindungen die Löslichkeitsprodukte der möglichen basischen Salze nicht überschritten werden.

Sind $NH_4^{\cdot}$-Ionen vorhanden, so wird bekanntlich die OH'-Konzentration herabgedrückt. Außer der Bildung von komplexen Cupriammoniakkationen (durch das hydrolytisch abgespaltene Ammoniak) ist die ausgeprägte auflösende Wirkung der Ammoniumsalze dieser Fähigkeit zuzuschreiben, wobei die Bildung von schützenden Krusten basischer Salze verhindert wird.

3. Vergrößerung der $H^{\cdot}$-Konzentration.

Diese wird durch das Vorhandensein von Säuren oder sauren Salzen bewerkstelligt. Meistens kommt hier die Anwesenheit von gelöster Kohlensäure oder Hydrocarbonaten in Betracht. In diesem Falle wird die Auflösung des Cu nicht nur durch Erleichterung der Wasserstoffentladung, sondern auch durch Verminderung der OH'-Konzentration und somit verringerte Bildung schützender basischer Salze begünstigt.

Die Betrachtung der im obigen angeführten Momente ist von großem Interesse bei allen den Fällen, wo kupferne Gegenstände (Rohrleitungen, Dampfkessel, Kochgeschirr usw.) der Wirkung von Flüssigkeiten, insbesondere Salzlösungen, natürlichen Wässern usw., bei Vorhandensein von Luft ausgesetzt werden. Die Einwirkung des Meerwassers auf Kupfer und seine Legierungen kommt besonders bei der Schiffbautechnik in Betracht, worauf zuerst Humphry Davy hingewiesen hat.[311])

Einen besonderen Fall der Salzwirkung stellt die Auflösung von Cu durch Cuprisalze selbst dar: Cu wird so lange gelöst, bis die Konzentration $Cu^{\cdot} = \frac{1}{120}\sqrt{Cu^{\cdot\cdot}}$ (s. S. 508). Bei Gegenwart komplexbildender Anionen, die hauptsächlich $Cu^{\cdot}$ wegfangen, wird die Totalkonzentration Cu^{I} und damit die Metallauflösung sehr groß (vgl. S. 517ff. 554. 556. 589). Über die Auflösung von Cu in KCN-Lösung unter dem Einfluß von Wechselströmen vgl.[312]).

Konzentrierte wäßrige Lösungen von KOH und NaOH veranlassen das Angreifen von Cu bei Gegenwart von Sauerstoff.[313])

Einwirkung von Gasen auf Kupfer.

Wasserstoff. Wasserstoff wird in beträchtlicher Menge von fein verteiltem Kupfer absorbiert. Diese Erscheinung beobachtet man z. B. beim Reduzieren von CuO im Wasserstoffstrome. Nach Neumann und Streintz[314]) wird das 4,8fache Volumen von Wasserstoff absorbiert (vgl. auch Graham[315])). Läßt man das reduzierte Cu nicht im Wasserstoffstrome erkalten, sondern leitet nach beendeter Reduktion noch in voller Glühhitze CO_2 darüber, so wird

kein Wasserstoff absorbiert. Wegen Maßregeln bei der Darstellung von „atmosphärischem Stickstoff" mittels Kupfer, siehe Leduc.[316])

Stickstoff. Soweit bekannt, bildet sich aus Cu und N direkt kein Nitrid, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß die praktische Bildungsgeschwindigkeit im Gebiet der großen Dissoziation liegt. Leitet man jedoch bei 800° einen schnellen Strom von Ammoniakgas über Kupfer, so wird das Metall schwammig und brüchig und verliert seinen Glanz. Es kann unter diesen Bedingungen bis zu 4,5 Proz. Stickstoff fixieren (Cu_3N braucht 6,86 Proz. N [317])). Gleichzeitig wird das Ammoniak in beträchtlicher Menge dissoziiert.

Bei dieser Reaktion ist die Bildung (und Dissoziation) eines Nitrids wahrscheinlich, wenn auch nicht sichergestellt.

Sauerstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich aus Sauerstoff von gewöhnlichem Drucke und metallischem Kupfer CuO mit maximaler Abnahme der freien Energie.

Es kann jedoch die instabile Mittelstufe Cu_2O zuerst auftreten (Stufenregel von Ostwald), was z. B. geschieht, wenn fein verteiltes, im Wasserstoffstrom bei niedriger Temperatur reduziertes Kupfer der Luft ausgesetzt wird. Auf kompaktes Kupfer wirkt atmosphärischer Sauerstoff bei Zimmertemperatur nicht merklich ein, d. h. mit sehr geringer Geschwindigkeit. Bei erhöhter Temperatur bildet sich CuO, zusammen mit der Mittelstufe Cu_2O. Ist die Temperatur hoch genug, so kehren sich die Stabilitätsverhältnisse um und es wird Cu_2O als stabiles Oxyd gebildet, weil dann der Sauerstoffdruck des Cuprioxyds den Druck des atmosphärischen Sauerstoffs übersteigt. Wird bei hoher Temperatur der Druck des Sauerstoffs genügend gesteigert, so muß sich CuO bilden. Das Auftreten von festen Lösungen und Schmelzerscheinungen können diese einfachen Verhältnisse verwickeln (vergl. S. 484).

Chlor. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet Chlor von atmosphärischem Drucke $CuCl_2$, dem auch die instabile Mittelstufe CuCl beigemengt sein kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist groß, wenn das Chlor nicht zu scharf getrocknet ist. Bei genügend hoher Temperatur wird Chlor von atmosphärischem Drucke nur CuCl bilden. Die Bedingung dafür ist natürlich, daß der Chlordruck des Cuprichlorids größer als eine Atmosphäre sein muß, der Chlordruck des Cuprochlorids jedoch kleiner.

Stickstoffoxyde. Benutzt man fein verteiltes bei niedriger Temperatur (durch CO oder H_2) reduziertes Cu, so bildet NO bei Temperaturen von 200° bis zur dunklen Rotglut Cu_2O.[318]) Dementsprechend wird Cu_2O von NO nicht zu CuO oxydiert. N_2O wirkt ähnlich; es wird bei Temperaturen über 250° Cu_2O gebildet.[319]) NO_2 (d. h. das Gemisch von N_2O_4 und NO_2) wirkt stärker oxydierend, indem bei 250° sich CuO bildet.[320]) Bei niedrigen Temperaturen (25—30°) wird reines trockenes NO_2 von fein verteiltem Cu unter beträchtlicher Wärmeentwicklung absorbiert. Es entsteht ein kastanienbrauner Stoff, enthaltend 73 Proz. Cu und 26,6 Proz. NO_2, vermeintlich die einheitliche Substanz Cu_2NO_2.[321]) Diese zersetzt sich leicht beim Erwärmen, wobei hauptsächlich NO_2 entwickelt wird, während ein Gemisch von Cu mit etwas CuO zurückbleibt. Wasser wirkt auch zersetzend ein; es wird NO entwickelt, während ein Gemisch von Cuprinitrat mit etwas Cuprinitrit in Lösung geht und metallisches Kupfer zurückbleibt. Dieses Verhalten erinnert an das etwas ähnliche Verhalten von Silbernitrit [322]) wobei die Reaktion $2AgNO_2 \rightleftarrows Ag + AgNO_3 + NO$ stattfindet. Vielleicht ist der braune Körper ein Gemisch von Kupfer mit Cupro- oder Cuprinitrit.

Chlorwasserstoffgas. Durch Einwirkung von HCl auf erhitztes Cu bilden sich CuCl und Wasserstoff.[323]) Im geschlossenen Gefäß wird sich wohl das Gleichgewicht $2\,Cu + 2\,HCl \rightleftarrows 2\,CuCl + H_2$ einstellen. Die Reaktion wird durch den Chlordruck des Cuprochlorids und das Dissoziationsgleichgewicht des Chlorwasserstoffs bedingt. Wäre z. B. bei einer gewisssen Temperatur der Chlordruck des Cuprochlorids größer als der Chlordruck des teilweise dissoziierten Chlorwasserstoffs, so würde sich kein Cuprochlorid bilden. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist der Chlordruck des Chlorwasserstoffs größer als der Chlordruck des Cuprochlorids, jedoch wahrscheinlich kleiner als derjenige des Cuprichlorids.

Hydrolyse der Kupfersalze und Basizität der Hydroxyde.

Die Cuprisalze selbst starker Säuren weisen eine deutlich saure Reaktion auf, was eine merkliche Hydrolyse anzeigt. Sowohl dieses Verhalten wie die Bildung vieler basischer Salze deuten auf die schwach basische Natur des Cuprihydroxyds hin.

Bei der Hydrolyse und der Bildung des Hydroxyds oder basischer Salze kommen außer der Dissoziationskonstante der betreffenden Säure die beiden folgenden Momente in Betracht:

1. die Dissoziationskonstante K des Hydroxyds,
2. das Löslichkeitsprodukt L des Hydroxyds oder der möglichen basischen Salze.

Durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat haben Carrara und Vespignani[324]) den Grad x der Hydrolyse einer n/5-Lösung von $CuSO_4$ bei 25° bestimmt. Daraus läßt sich nach der Gleichung $\frac{x^2}{v(1-x)} = \frac{K_w}{K}$, wo v = Verdünnung der Salzlösung in Liter/Mol und K_w = Ionenprodukt des Wassers bei 25°, der Wert von K berechnen. Zum Vergleich sei die folgende Tabelle angeführt:

Salz	100 x	$\frac{K}{K_w}$
$Fe_2(SO_4)_3$	22,3	7,8
$Al_2(SO_4)_3$	2,6	$0{,}7 \cdot 10^4$
$CuSO_4$	0,057	$1{,}5 \cdot 10^7$
$CdSO_4$	0,0166	$0{,}18 \cdot 10^9$
$ZnSO_4$	0,0075	$0{,}88 \cdot 10^9$
$MgSO_4$	0,0047	$22{,}6 \cdot 10^9$

Die Berechnung von K aus solchen Messungen ist jedoch ziemlich unsicher, da man keine genaue Kenntnis der stattfindenden Reaktionen besitzt. Insbesondere weiß man nicht sicher, ob wirklich homogene Gleichgewichte vorliegen.

Für eine $\frac{1}{2}$ äquiv.-normale Lösung von $CuSO_4$ bei 55,5° bestimmten Kahlenberg, Davis und Fowler[325]) nach der Zuckerinversionsmethode die Hydrolyse zu 0,095 Proz. Auch diese Zahl ist jedoch nur annähernd richtig, weil die Messungen durch Oxydation des Zuckers gestört werden.

Mittels der Zuckerinversionsmethode hat auch Ley[326]) die Hydrolyse einer $\frac{n}{128}$ $CuCl_2$-Lösung bei 100° zu 1,3 Proz. bestimmt. Daraus folgt:

$$\left(\frac{K}{K_w}\right)_{100^0} = \frac{128 \cdot 0{,}987}{0{,}000169} = 0{,}75 \cdot 10^6.$$

Diese Berechnung leidet jedoch an der oben erwähnten Unsicherheit. In der Tat ist der wahre Zustand solcher Lösungen noch nicht genügend aufgeklärt worden. Nach Ley[326]) zeigen Leitfähigkeitsmessungen von Cuprisalzlösungen bei 25° keine Andeutung einer mit der Verdünnung zunehmenden Hydrolyse, wie aus den folgenden Zahlen zu ersehen ist:

$$CuCl_2: \quad \mu_{1024} - \mu_{32} = 20{,}5\,,$$
$$Cu(NO_3)_2: \quad \mu_{1024} - \mu_{32} = 18{,}6\,.$$

Läge einfaches homogenes Hydrolysengleichgewicht vor, so sollten diese Unterschiede größer als 20 sein.

Wenn man also auch über den Zustand solcher Schwermetallsalzlösungen noch nicht genügend unterrichtet ist, so ist es doch ziemlich sicher, daß das Cuprihydroxyd eine „schwächere" Basis darstellt, als die Hydroxyde von Metallen wie Mg, Cd, Zn, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$. Von allen den Hydroxyden zweiwertiger elementarer Kationen sind vielleicht nur die Hydroxyde von $Be^{\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ schwächer basisch als das Cuprihydroxyd.

Cuprifluorid ist weit mehr hydrolysiert als die anderen Halogensalze. Durch Schütteln von überschüssigem CuO mit HF-Lösung fand Jaeger[230]) bei 25°:

HF-Titer		0,12	0,28	0,57	1,08	2,28
g-Atome Cu in 1000 ccm	gef.	0,0307	0,1164	0,2494	0,388	0,463
Flüssigkeit	ber.	0,06	0,14	0,285	0,54	1,14

In der Rubrik „ber." stehen die Cu-Konzentrationen, die der benutzten HF-Menge stöchiometrisch äquivalent sind. Bei diesen Versuchen können basische Salze als Bodenkörper auftreten; vergl. die Kritik von Deussen[326a]).

$CuF_2 \cdot 2H_2O$ gibt beim Behandeln mit Wasser das basische Salz $CuF_2 \cdot Cu(OH)_2$.[327])

Noch schwächer basisch als Cuprihydroxyd ist wahrscheinlich das Cuprohydroxyd, wenn auch wegen Unkenntnis der Dissoziationskonstanten und der Löslichkeitsprodukte kein genauer Vergleich möglich ist. Bekannt ist die leichte Hydrolyse von Cuprochlorid[32]), während das Cuprofluorid aus wäßriger Lösung wahrscheinlich im festen Zustande nicht darstellbar ist.

In der Reihe der Cuprohalogensalze nimmt die Beständigkeit in Berührung mit Wasser nach der Reihe F ⟶ Cl ⟶ Br ⟶ J zu. Die Ursache hiervon liegt hauptsächlich in der von F nach J abnehmenden Elektroaffinität, wodurch die Löslichkeiten von CuF bis CuJ enorm abnehmen. Auf diese Weise entziehen sie sich der Hydrolyse in immer stärkerem Grade.[32])

Basische Salze. Es sind eine große Zahl von schwer löslichen basischen Cuprisalzen beschrieben worden. Wie viele davon wirkliche chemische Individuen darstellen, läßt sich zurzeit nicht mit Sicherheit sagen. Einige der wichtigsten seien hier angeführt. Sie besitzen meistens eine grünliche Farbe. (Siehe auch unter den betreffenden Salzen.)

$CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$. Kommt natürlich als Atacamit vor. (Zahl der Wassermolekeln schwankend.) Die Malerfarbe „Braunschweiger Grün" besteht aus Oxychloriden und wird im großen durch Einwirkung von Luft und Cl'-haltigen Lösungen auf Cu-Blech dargestellt.

$CuBr_2 \cdot 3Cu(OH)_2$. Vergl. Braun[328]) und Richards[329]).

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$.

$Cu(NO_2)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$.

$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$. Kommt natürlich als Langit vor. Die Malerfarbe „Casselmanns Grün" soll ein basisches Sulfat sein.

$Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$. Kommt natürlich als Liebethenit vor.
$Cu_3(AsO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$. „ „ „ Olivenit „
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. „ „ „ Malachit „
$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ „ „ „ Azurit „
$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$. „Blauer Grünspan".
$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$. „Grüner Grünspan".

Besondere Erwähnung verdienen die Untersuchungen von Sabatier[330]), welcher eine Reihe von kristallinischen basischen Salzen durch die Einwirkung von braunem Cuprihydroxyd auf Cuprisalzlösungen (enthaltend weniger als 1 Mol Cu pro Liter) dargestellt hat. Die Formeln dieser Salze sind:

Nitrat, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$.
Chlorid, $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$.
Bromid, $CuBr_2 \cdot 3Cu(OH)_2$.
Chlorat, $Cu(ClO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$.
Dithionat, $CuS_2O_6 \cdot 3Cu(OH)_2$.
Sulfat, $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$. $2CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$.
Acetat, $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$.

Von diesen Salzen waren einige schon früher in kristallinischem Zustande bekannt.

Sabatier[331]) hat auch einige kristallinische Salze dargestellt, welche zwei Metalle enthalten:

$2AgNO_3 \cdot 3Cu(OH)_2$. Violettblaue Nadeln. Durch Einwirkung von Ag_2O auf $Cu(NO_3)_2$-Lösung oder von blauem $Cu(OH)_2$ auf $AgNO_3$-Lösung.

$AgNO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Hellblaue Nadeln. Durch Einwirkung von konzentrierter $AgNO_3$-Lösung auf Cuprihydroxyd.

$AgClO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Prismatische Tafeln. Durch Einwirkung von konz. $AgClO_3$-Lösung auf Cuprihydroxyd.

$Ag_2SO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$. Prismen. Einwirkung von gesättigter Ag_2SO_4-Lösung auf das blaue Hydrat von Péligot.

$Ag_2SO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 3H_2O$. Hellblaue Nadeln. Einwirkung von gesättigter Ag_2SO_4-Lösung auf das frische, durch verdünnte Kalilauge gefällte Hydroxyd.

$Ag_2S_2O_6 \cdot 2Cu(OH)_2$. Violett. Einwirkung von Silberdithionatlösung auf das blaue Cuprihydroxyd.

Es sei hier auch auf die Untersuchungen von Mailhe, Recoura und André hingewiesen.[332])

Die Chemie der basischen Verbindungen bedarf sehr einer durchgreifenden Bearbeitung an der Hand der Phasenregel. Meistens läßt sich nur auf diese Weise sicherer Aufschluß über die Existenz und Individualität basischer Salze gewinnen. Von diesem Standpunkte aus haben Lash Miller und Kenrick[333]) das basische Cuprichlorid studiert. Läßt man bei 85^0 n/5-KOH-Lösung auf n/5-$CuCl_2$-Lösung einwirken, so besteht die feste Phase ausschließlich aus der Verbindung $CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 2H_2O$, bis alles Cu aus der Lösung entfernt ist. Beim weiteren KOH-Zusatz wird der Niederschlag schwarz, wobei keine nennenswerte Hydroxylionenkonzentration in der Lösung entsteht, bis die ursprüngliche basische Salz-Phase vollständig in Oxyd umgewandelt ist.

Alkoholyse. Ähnlich wie in wäßriger Lösung durch die Wirkung der OH'-Ionen basische Salze gebildet werden, so können in alkoholischer Lösung durch die Wirkung der in geringer Menge vorhandenen (OR)'-Ionen analoge Salze entstehen.[334]) Wird z. B. das grüne Cuprisalz von Acetessigester mit einem Überschuß von trockenem Methylalkohol erhitzt, so löst es sich z. T.

unter Zurücklassung eines blauen „basischen" Methylats und Bildung von freiem Acetessigester auf. Es entsteht hier ein umkehrbarer Gleichgewichtszustand, welcher einer Hydrolyse in wäßriger Lösung völlig analog ist. Ähnlich verhalten sich die Cuprisalze von Benzoylessigester und Formylphenylessigester. Der erstere gibt ein basisches Salz mit Methylalkohol, der letztere mit Äthylalkohol.

Oxydation durch Kupfersalze. Cuprisalze können oxydierend wirken, indem die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen sich zu $Cu^{\cdot}$-Ionen oder zu metallischem Kupfer entladen. Auch können Cuprosalze oxydieren, wobei $Cu^{\cdot}$-Ionen sich zu Kupfermetall entladen. Als Maß dieser Oxydationskräfte dienen die in Volts gemessenen Tendenzen, womit die drei Reaktionen

$$Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot} + \oplus$$
$$Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu + 2\oplus$$
$$Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu + \oplus$$

bestrebt sind, positive Elektrizität zu liefern. Bekanntlich (vgl. S. 524) werden diese Tendenzen (oder Freie-Energiegefälle) durch die an einer Platinelektrode entstehenden Potentialdifferenzen $\varepsilon_{Elektrode} - \varepsilon_{Lösung}$ (Oxydationspotentiale) gemessen. Bezogen auf die Wasserstoffelektrode und ionennormale Lösungen sind bei 18° die betreffenden Oxydationspotentiale:

$$\varepsilon_{Cupri \longrightarrow Cupro} = 0{,}204 \text{ Volt}$$
$$\varepsilon_{Cupri \longrightarrow Kupfer} = 0{,}329 \text{ „}$$
$$\varepsilon_{Cupro \longrightarrow Kupfer} = 0{,}454 \text{ „}.$$

In ionennormaler Lösung besitzen deshalb die Cuproionen eine stärkere Oxydationskraft als die Cupriionen. Praktisch ist dies aber ohne Belang, weil die Cuproionen nur in viel kleinerer als normaler Konzentration stabil existieren können. Bei den dem Gleichgewichte

$$2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$$

entsprechenden Konzentrationen sind die drei Oxydationspotentiale gleich.

Gleichzeitig mit der Entladung der Cupri- oder Cuproionen müssen entweder die Ladungen anderer positiver Ionen vermehrt oder diejenigen negativer Ionen vermindert werden. Der praktisch wichtigste Fall entspricht wohl der Entladung negativer Ionen zu neutralen Stoffen. Sind z. B. schwach elektroaffine Ionen wie J', CN' usw. vorhanden, so werden sie in mehr oder weniger weitgehendem Maße zu den neutralen Molekeln J_2, $(CN)_2$ usw. entladen. Die stärkeren OH'-Ionen werden nur dann in merklicher Menge entladen, wenn durch das Vorhandensein von oxydierbaren Substanzen der entstehende Sauerstoff genügend schnell und genügend weitgehend entfernt wird. Diesem Falle entsprechen Reaktionsgleichungen (gestörte Gleichgewichte) wie:

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow 2\,Cu^{\cdot} + 2\oplus$$
$$2\,OH' \longrightarrow H_2O + O + 2\ominus$$
$$m\,O + n\,X \text{ (oxydabler Körper)} \longrightarrow X_n O_m.$$

An der Hand dieser Betrachtungen können wir nun die Bedingungen welche die Oxydationswirkung begünstigen, besprechen:

1. Erhöhung der $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration. Dieses Moment bedarf wohl keiner weiteren Diskussion.

2. Verminderung der $Cu^{\cdot}$-Konzentration. Diese Verminderung wird meistens durch die Anwesenheit von Anionen bedingt, welche durch Fällung oder Komplexbildung die Konzentration der entstehenden Cuproionen stark herabsetzen. Es werden z. B. bei Gegenwart des CNS'-Ions Ferrosalze

und schweflige Säure durch Cuprisalze oxydiert, wobei Cuprorhodanid gefällt wird. Bekannt ist auch die Oxydation von Thiosulfaten, Sulfiten usw. durch Cuprisalze unter Bildung von stark komplexen Cuprothiosulfat- und Cuprosulfitanionen.

Auf diese Weise ist auch vielleicht z. T. die oxydierende Wirkung von Cuprihydroxyd bei Gegenwart von Alkalihalogensalzen zu erklären. In diesem Falle werden „basische" Cuprohalogensalze unbestimmter Art gefällt, unter gleichzeitiger Entwicklung von freiem Sauerstoff. Intermediär scheinen peroxydartige Substanzen aufzutreten.

Ein schönes Beispiel der besprochenen Verhältnisse bilden die Reaktionen des Hunt-Douglas-Prozesses (vgl. S. 473).

In dieselbe Kategorie gehören wohl die sehr interessanten Fälle der „Aktivierung" von Kupfersalzen, welche von Schaer[335]) studiert worden sind. Nach diesen Versuchen wird die Oxydationsfähigkeit von Cuprisalzen gegenüber verschiedenen, meist organischen Verbindungen durch Zusatz sehr kleiner Mengen gewisser Substanzen erhöht oder auch erst entwickelt. Als solche „Aktivatoren" wirken HCN, Cyanide, Ferro- und Ferricyanide, Sulfocyanide, Nitroprusside, Senföle und Nitrile, Sulfite, Halogensalze, Ammoniak. Als oxydierbare Substanzen hat Schaer u. a. Guajakharz (einprozentige Alkohollösung), Barbados Aloinlösung (einprozentige Alkoholwasserlösung) und Lösungen von Anilin, Brasilin, Indigo und Cyanin benutzt. Die Oxydationen verraten sich durch Farbenänderungen, wie Bläuung der Guajaklösung, Rötung der Aloinlösung usw. Es ist wahrscheinlich, daß, wenn durch Zusatz der genannten Aktivatoren eine Erhöhung des Oxydationspotentials und nicht nur der Oxydationsgeschwindigkeit stattfindet, dieselbe auf die weitgehende Überführung der Cupro- in komplexe Ionen zurückzuführen ist, wodurch natürlich das Ionengleichgewicht gestört wird, und Cupri- und Hydroxylionen fortwährend entladen werden. Auf ähnliche Weise läßt sich eine Beobachtung von Weehuizen erklären, wonach eine alkalische Lösung von Phenolphtalin bei Gegenwart von HCN durch eine sehr geringe Menge $CuSO_4$ rot gefärbt wird (Oxydation zu Phenolphtalein).

3. Verminderung der H·-Ionen, Vermehrung der OH′-Ionen. Finden die Reaktionen $2Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow 2Cu^{\cdot} + 2\oplus$ und $2OH' \longrightarrow H_2O + O + 2\ominus$ in einer ursprünglich neutralen oder schwach sauren Lösung statt, so wird die H·-Konzentration steigen, wodurch die OH′-Konzentration und deshalb die Oxydationskraft vermindert wird. Benutzt man aber das Kupfersalz einer schwachen Säure, so werden die entstehenden H·-Ionen größtenteils zur Bildung der undissoziierten Säure aufgebraucht. Cupriacetat wird deshalb ceteris paribus stärker oxydierend wirken als Cuprisulfat.

Will man die Oxydationskraft durch Zusatz von Alkali vergrößern, so muß man die Konzentration der freien Cupriionen durch Komplexbildung herabsetzen, da andernfalls Cuprihydroxyd gefällt wird. In der Fehlingschen Lösung wird dies durch Bildung von komplexen Cupritartratanionen, in einer ammoniakalischen Cuprisalzlösung durch Bildung von komplexen Cupriammoniakkationen erreicht. Im Falle dieser Lösungen wirken wahrscheinlich die Komplexionen ebenso stark oxydierend wie die ursprünglichen Cu··-Ionen.

Solche alkalische Cuprisalzlösungen werden in der organischen Chemie vielfach als Oxydationsmittel verwendet.[336]) Sie eignen sich besonders zur quantitativen Oxydation der Kohlehydrate, die in sauren Lösungen bekanntlich eine katalytisch beschleunigte Hydrolyse erfahren.

Interessant ist auch die Beobachtung von Joannis[337]), daß beim Einleiten von CO in eine ammoniakalische Cuprisalzlösung etwas CO_2 gebildet wird, wobei die entstehenden Cu˙-Ionen sich mit CO zu Komplexen verbinden.

Autoxydation. Sauerstoffübertragung. Wie Schönbein[338]) gezeigt hat, entsteht Ammoniumnitrit, wenn Kupfermetall durch Sauerstoff bei Gegenwart von Ammoniak oxydiert wird.

Bei der Oxydation von Cuproammoniaksulfatlösung durch Schütteln mit Luft wird vorhandenes Sulfit gleichzeitig in reichlicher Menge oxydiert.[339]) Ist kein Sulfit vorhanden, so entspricht die absorbierte Sauerstoffmenge genau der Oxydation des Cuprosalzes zu Cuprisalz. O. Loew[340]) fand, daß eine Cupriammoniakhydroxydlösung Sauerstoff aus der Luft unter Bildung von Nitrit absorbiert, während M. Traube bei der Oxydation von Traubenzucker durch Luft und ammoniakalische Cuprihydroxydlösung die gleichzeitige Bildung von Nitrit beobachtet hat. Ob und inwieweit bei diesen Fällen „induzierter" Oxydation die Bildung von intermediären höheren Oxydationsstufen eine Rolle spielt, ist noch nicht festgestellt worden.

Katalyse. A. Oxydationsreaktionen. Sehr viele Oxydationen werden durch die Anwesenheit von geringen Mengen Cuprisalz beträchtlich beschleunigt. Über den Mechanismus dieser Oxydationskatalyse weiß man bis jetzt fast gar nichts.

a) Oxydation durch freien Sauerstoff. Das bekannteste Beispiel bietet wohl der Deacon-Prozeß. Hier wird bei einer Temperatur von etwa 450° die Erreichung des Gleichgewichts $O_2 + 4HCl \rightleftarrows 2H_2O + Cl_2$ durch das Vorhandensein von Cuprisalz stark beschleunigt. Nach einer neueren Abhandlung von Levi und Bettoni[340a]) (woselbst die ältere Literatur zu finden ist) sind die früher angenommenen Erklärungsweisen dieser Katalyse unrichtig. Diese Verfasser halten die Avidität des Katalysators für Wasser als die Ursache der Erscheinung. Es wird aber an dieser Stelle nicht versucht, den Mechanismus dieser oder anderer Katalysen zu erklären.

Andere Fälle sind die folgenden: Bei Anwesenheit von ammoniakalischer Cuprisalzlösung wird die Oxydation von Aminen und Phenolen durch Luftsauerstoff stark beschleunigt. Durch Elektrolyse bei Gegenwart von Cupriammoniakhydroxyd wird an der Anode Ammoniak leicht zu Nitrit und Nitrat oxydiert, während ohne Anwesenheit von Cuprisalz keine nennenswerte Oxydation stattfindet.[341])

Bei der Darstellung des Formaldehyds aus Methylalkohol und Sauerstoff dienen Kupferverbindungen als Sauerstoffüberträger. Auch bei der Bildung des Methylvioletts aus Dimethylanilin und Dimethyltoluidin bei 60° unter Luftzutritt wirkt Cuprochlorid als Sauerstoffüberträger. Schließlich sei auf die katalytische Beschleunigung der Oxydation von Schwefligsäurelösung[342]) oder von Natriumsulfitlösung[343]) durch freien Sauerstoff hingewiesen. Im letzten Falle wurde gefunden, daß selbst eine Konzentration von $6{,}36 \cdot 10^{-11}$ Mol Kupfersalz pro Liter eine deutliche Wirkung erzeugte.

Das Kupfermetall selbst wirkt bei vielen Reaktionen als Oxydationskatalysator oder als Sauerstoffüberträger. Leitet man ein Gemisch von Luft und Ammoniak über glühendes Cu, so findet eine schnelle Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff und Wasser statt, wobei auch, besonders bei Anwendung von reinem Sauerstoff, Stickstoffoxyde entstehen können. Viele andere Oxydationen durch freien Sauerstoff, so z. B. von Wasserstoff, Alko-

holen (zu Aldehyden) und Kohlenwasserstoffen werden bei Gegenwart von metallischem Kupfer stark beschleunigt. Bei Gegenwart von Kupferdrahtnetz wird Methan durch freien Sauerstoff hauptsächlich zu einem Gemisch von Wasser, Methylalkohol und Formaldehyd oxydiert, eine Reaktion, auf die sich jetzt eine technische Fabrikationsmethode gründet.[344])

b) Oxydation durch gebundenen Sauerstoff. Die Oxydation von HJ-Lösung durch $HBrO_3$ wird bei Anwesenheit von Cuprisalz beschleunigt.[345]) Die Oxydation von KJ-Lösung mittels Kaliumpersulfat wird durch äußerst kleine Cuprisalzkonzentrationen ($^1/_{4000}$ bis $^1/_{64000}$ Mol/Liter) merklich beschleunigt.[346]) Die Beschleunigung dieser Reaktion erfolgt annähernd proportional der Cuprisalzkonzentration.

Die Geschwindigkeit der Reaktion $H_2O_2 + 2HJ \longrightarrow J_2 + 2H_2O$ wird durch kleine Mengen $CuSO_4$ nicht sehr viel erhöht. Ist aber $FeSO_4$ zugleich vorhanden, dann erzeugt schon eine $CuSO_4$-Konzentration von 10^{-5} Mol/Liter eine meßbare Beschleunigung.[347])

Die Geschwindigkeit der Oxydation von Anilin und Naphtalin durch heiße konzentrierte Schwefelsäure (Kjeldahlmethode) wird bei Anwesenheit von $CuSO_4$ erhöht[348]); bei der Fabrikation des Methylvioletts vermittelt $CuSO_4$ die Übertragung sowohl des Sauerstoffs des Kaliumchlorats wie desjenigen der Luft.

B. Reduktionen. Durch Verwendung von fein verteiltem, bei niederer Temperatur reduziertem Kupfer haben Sabatier und Senderens[349]) die Trägheit verschiedener Gasreaktionen, insbesondere Reduktionen durch freien Wasserstoff, bei verhältnismäßig niederer Temperatur (180—250°) aufgehoben.

Auf diese Weise konnten sie durch freien H_2 die direkte Reduktion von Acetylen, verschiedenen Nitrokohlenwasserstoffen, Stickstoffoxyden, Aldehyden und Ketonen ausführen. Sehr bemerkenswert ist auch die Überführung von Alkoholen in Aldehyde und Wasserstoff bei Gegenwart von Kupfer. Es erscheint demnach wahrscheinlich, daß bei Gegenwart eines geeigneten Katalysators das Gleichgewicht Aldehyd + Wasserstoff $\rightleftarrows$ Alkohol von beiden Seiten her erreicht werden kann.

C. Verschiedene Reaktionen. In das Gebiet der Kupferkatalyse gehören wohl auch die noch wenig aufgeklärten Sandmeyerschen Reaktionen, wobei eine erhitzte Diazoniumsalzlösung mittels eines Cuprohalogensalzes (gelöst in der entsprechenden Säure) in freien Stickstoff und Halogenbenzol übergeführt wird. Benutzt man die freie Säure und fein verteiltes Kupfer, so kann man in der Kälte arbeiten (Modifikation von Gattermann[350])). Die Reaktion ist aber anscheinend ziemlich verwickelt, es wird z. B. auch etwas Azoverbindung gebildet. Die Benutzung des Kupfermetalls als Katalysator bei verschiedenen organischen Reaktionen beschreiben Ullmann[350a]) und seine Schüler; vergl. auch Goldberg[350b]). Ein kupfernes Gefäß scheint eine beschleunigende Wirkung auf die Hydrolyse von Rohrzucker auszuüben.[351])

Die Lösungsgeschwindigkeit von $CrCl_3$ in Wasser wird durch Cuprosalz vergrößert.[352])

Cu-Fe-Gleichgewichte. Einen interessanten Fall der Oxydationswirkungen des Cupriions bildet das Gleichgewicht $Cu^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Wenn Cupri- und Ferrosalze in einer wäßrigen Lösung gleichzeitig vorhanden sind, so bilden sich, wenn auch gewöhnlich nur in sehr geringer Menge, Cupro- und Ferrisalz. Wird aber die Konzentration der Cupro- oder

Ferriionen, oder beider zusammen, durch Bildung von schwer löslichen, wenig dissoziierten oder komplexen Salzen weit zurückgedrängt, so kann die Reaktion sehr weitgehend zugunsten der rechten Seite verschoben werden. Beispiele dieser Art bilden die folgenden Fälle:

a) Zusatz von Ammoniak zu einem Gemisch von $CuSO_4 + FeSO_4$. Bei Abwesenheit von Sauerstoff wird Ferrihydroxyd ausgefällt, während eine farblose Lösung von komplexem Cuprosulfat entsteht.[353]

b) Zusatz von KOH oder NaOH. Bei Alkaliüberschuß besteht der Niederschlag aus Ferrihydroxyd + Cuprooxyd.[353]

c) Zusatz von Rhodanid. Weißes Cuprorhodanid wird gefällt, während rotes undissoziiertes Ferrirhodanid in Lösung bleibt.

d) Zusatz von KJ. Ein weißer Niederschlag von CuJ wird gebildet.[354]

e) Zusatz von KF. Es entsteht ein gelber bis roter Niederschlag, der, je nach den Bedingungen, metallisches Kupfer, Cuprooxyd und verschiedene basische und Doppelfluoride enthält.[355]

f) Zusatz von Ammoniumcarbonat. Es entsteht ein grauweißer Niederschlag, welcher nach sorgfältigem Auswaschen nur Eisen und kein Kupfer enthält. Die gelbe ammoniakalische Lösung enthält Cuprokupfer und Ferrieisen in gelöstem Zustande. Bei großem Überschuß von Ammoniumcarbonat erhält man nur die gelbe Lösung, welche bei längerem Stehen metallisches Cu ausscheidet. Tritt Luft hinzu, so bildet sich Ferrihydroxyd.[356]

g) Zusatz von Alkalicarbonaten. Es entsteht ein Niederschlag wechselnder Zusammensetzung, welcher unter Umständen metallisches Kupfer enthalten kann.[357]

Die Bildung von metallischem Kupfer erfolgt nach der Gleichung

$$Cu^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu + Fe^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Setzt man z. B. einer farblosen Lösung von CuBr in konzentrierter wäßriger HBr-Lösung $FeSO_4$ hinzu, so wird Ferrisalz gebildet, während Kupfer sich ausscheidet.

Bei 210° soll durch Einwirkung von KOH auf ein Gemisch von $CuSO_4 + FeSO_4$ metallisches Kupfer entstehen.

Wirkt Cuprihydroxyd oder basisches Cupricarbonat auf $FeSO_4$-Lösung, so bildet sich ein gelbbrauner Niederschlag, bestehend aus Cuprohydroxyd und basischem Ferrisulfat. Erhitzt man diesen Niederschlag mit überschüssiger $FeSO_4$-Lösung, so wird er schwarz und enthält dann $Cu + Cu_2O$.[356]

Alle diese Reaktionen lassen sich leicht als Störungen des ursprünglichen $Cu^{\cdot\cdot}$-$Fe^{\cdot\cdot}$-Gleichgewichtes auffassen und erklären. Quantitative Untersuchungen fehlen jedoch.

Allgemeines über die Thermochemie der Kupferverbindungen.

Es seien hier einige Angaben aus der Thermochemie der Kupferverbindungen vergleichend zusammengestellt. Näheres über die Einzelwerte findet sich bei den betreffenden Verbindungen.

Neutralisationswärmen von CuO (fest).

Thomsen (Thermochemische Untersuchungen) gibt die folgenden Resultate, welche sich auf verdünnte Lösungen und ein Mol CuO beziehen:

$CuO + 2HCl$ aq.	15300 cal
„ $+ 2HBr$ aq.	15300 „
„ $+ 2HNO_3$ aq.	15200 „
„ $+ H_2SO_4$ aq.	18800 „

$CuO + 2HClO_3$ aq. . . . . . . 15900 cal
„ $+ 2C_2H_5HSO_4$ aq. . . . 15200 „
„ $+ 2C_2H_4O_2$ aq. . . . . 13200 „ .

Die folgenden Resultate von Sabatier[358]) beziehen sich auf ein Mol CuO und einen Überschuß einer verdünnten, halbnormalen Säure. Das verwendete CuO enthielt 0,5 Proz. H_2O und wurde durch Entwässerung des nach Péligot bereiteten Hydroxyds bei 440° C dargestellt.

Säure	HNO_3	HCl	HBr	H_2SO_4
Neutralisationswärme	16200	16200	16200	18500.

Nach Petersen[359]) beträgt die Neutralisationswärme von $Cu(OH)_2$ durch 2HF in verdünnter Lösung 20170 cal.

Vergleicht man diese Resultate, so ist es ersichtlich, daß Essigsäure, Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure abweichende Werte liefern. Es handelt sich hier z. T. um relativ weniger dissoziierte Säuren, wobei deren Dissoziationswärmen ins Spiel kommen. Die Essigsäure ist eine schwach dissoziierte organische Säure, bei der zweibasischen Schwefelsäure ist die zweite Stufe der Dissoziation unvollkommen, während die Fluorwasserstoffsäure bekanntlich in wäßriger Lösung z. T. in Doppelmolekeln H_2F_2 existiert.

Relative Stabilität der beiden Wertigkeitsstufen bei den Oxyden, Sulfiden und Haloiden des Kupfers.

Aus den Werten der Bildungswärmen lassen sich ohne eine genauere Kenntnis der spezifischen Wärmen und ihrer Änderung mit der Temperatur Stabilitätsfragen nur sehr unvollständig behandeln. Die Wärmetönung einer Reaktion bildet bekanntlich ein Maß für die Änderung ihrer Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur, das aber nur für diejenige Temperatur streng gültig ist, bei der die Wärmetönung bestimmt worden ist. Im allgemeinen kann man jedoch sagen, daß wenn eine Reaktion, $A \rightleftarrows B$, von links nach rechts exotherm verläuft, das Gleichgewicht bei relativ niederen Temperaturen zugunsten des Systems B, bei relativ hohen Temperaturen zugunsten des Systems A verschoben wird. Über das Maß der Gleichgewichtsverschiebung bei einer bestimmten Temperatur und insbesondere, welche Temperaturen als „relativ" hoch bzw. niedrig anzusehen sind, läßt sich aus der obigen mehr qualitativen Aussage nichts entnehmen. Nach Thomsen gilt für die Bildung der Oxyde aus metallischem Kupfer und Sauerstoff von atmosphärischem Drucke:

$$2Cu + O = Cu_2O + 40800 \text{ cal}$$
$$2Cu + 2O = 2CuO + 74320 \text{ cal},$$

woraus folgt:

$$Cu_2O + O \text{ (atmosph. Druck)} = 2CuO + 33520 \text{ cal}.$$

Dieses Resultat befindet sich in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß bei gewöhnlichen Temperaturen Sauerstoff von gewöhnlichem Drucke Kupferoxydul in Kupferoxyd verwandelt, mit anderen Worten, daß Kupferoxyd die unter diesen Bedingungen stabile Wertigkeitsstufe darstellt. Bei sehr hohen Temperaturen wird die Reaktion sich umkehren, d. h. Cuprioxyd wird in Cuprooxyd und Sauerstoff dissoziieren oder Sauerstoff von gewöhnlichem Druck wird bei sehr hohen Temperaturen metallisches Kupfer zu Cuprooxyd oxydieren. In der Tat ist die Bildung von Cuprooxyd in geschmolzenem Kupfer eine in der Metallurgie wohlbekannte Tatsache.

Für die Bildung des Cuprosulfids gilt nach Thomsen:

$$2Cu + S \text{ (fest)} = Cu_2S + 18260 \text{ cal}.$$

Für CuS sind die thermochemischen Daten ziemlich unsicher. Bei der Fällung einer $CuSO_4$-Lösung mit einer Na_2S-Lösung erhielt Thomsen eine schwarze kolloide Lösung, welche durch weiteren Zusatz von Na_2S die vermeintliche Verbindung Cu_4S_3 fallen ließ. Berechnet auf die Bildung dieses Stoffes, d. h. pro 4 g-Atome Kupfer, ergab sich die Wärmetönung zu 35600 cal. Setzt man $Cu_4S_3 = Cu_2S + 2CuS$, so fällt auf 2CuS 17340 cal, oder

$$2Cu + 2S = 2CuS + 17340 \text{ cal.}$$

Kombiniert man nun beide Gleichungen, so folgt:

$$2CuS = Cu_2S + S + 920 \text{ cal.}$$

Wir könnten daraus vielleicht folgern, daß CuS sich bei relativ niederen Temperaturen in Cu_2S und S (fest) verwandeln kann, doch sind in diesem Falle die thermochemischen Daten zu unsicher, als daß man daraus bestimmte Schlüsse ziehen könnte.

Für die Chloride des Kupfers gilt nach Thomsen:

$$Cu + 2Cl = CuCl_2 + 51630 \text{ cal}$$
$$Cu + Cl = CuCl + 32875 \text{ cal,}$$

woraus folgt:

$$CuCl + Cl = CuCl_2 + 18755 \text{ cal.}$$

Entsprechende Daten für die Bromide sind:

$$Cu + 2Br = CuBr_2 + 32580 \text{ cal,}$$
$$Cu + Br = CuBr + 24985 \text{ cal,}$$

und deshalb $$CuBr + Br = CuBr_2 + 7595 \text{ cal.}$$

Die Chlorierung des Cuprochlorids und die Bromierung des Cuprobromids erfolgen also exotherm. Daraus läßt sich schließen, daß in beiden Fällen bei relativ niedriger Temperatur das Gleichgewicht zugunsten der höheren Halogenierungsstufe liegen wird. Erfahrungsgemäß ist auch bei gewöhnlicher Temperatur der Chlordruck des Cuprichlorids und der Bromdruck des Cupribromids äußerst gering.

Das Cuprijodid existiert nicht als stabiler Körper, doch kann man auf folgende Weise seine Bildungswärme berechnen. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann man, nach Ostwald[360]), die Neutralisationswärme der Jodwasserstoffsäure in verdünnter Lösung durch CuO gleich der Neutralisationswärme der Chlor- oder Bromwasserstoffsäure setzen. Man hat deshalb:

$$CuO + 2HJ\,aq = CuJ_2aq + H_2O + 15300 \text{ cal.}$$

Aus dieser Gleichung und den Gleichungen:

$$2H + O = H_2O \text{ (flüssig)} + 68400 \text{ cal,}$$
$$2H + 2J = 2HJaq + 26200 \text{ cal (Bildungswärme in verdünnter Lösung),}$$
$$Cu + O = CuO + 37200 \text{ cal,}$$
$$Cu + 2J = CuJ_2aq + x \text{ (Bildungswärme in verdünnter Lösung),}$$

folgt $$x = 10300 \text{ cal.}$$

Die Lösungswärmen in verdünnter Lösung von $CuCl_2$ und $CuBr_2$ sind 11100 und 8250 cal. Der Unterschied ist 2850 cal. Setzt man deshalb als erste Annäherung die Lösungswärme von CuJ_2 in verdünnter Lösung gleich $8250 - 2850 = 5400$ cal, so folgt:

$$Cu + 2J = CuJ_2 + 4900 \text{ cal.}$$

Nun ist nach Thomsen

$$Cu + J = CuJ + 16260 \text{ cal,}$$

so daß

$$CuJ + J = CuJ_2 - 11360 \text{ cal}$$

d. h. die Bildung von Cuprijodid aus Cuprojodid und Jod erfolgt endotherm.

Dieses Resultat entspricht der Erfahrung, daß bei gewöhnlicher Temperatur nicht festes Cuprijodid, sondern Cuprojodid + Jod gebildet wird, oder daß festes Cuprijodid instabil in bezug auf festes Jod und festes Cuprojodid ist

Bildungswärmen einiger wichtiger Cupri- und Cuproverbindungen.

Obwohl die Bildungswärmen kein genaues Maß für die relativen Affinitäten liefern, seien des Vergleichs wegen einige Zahlen hier zusammengestellt. Die Daten (nach Thomsen) beziehen sich auf metallisches Kupfer, gasförmiges Chlor bei atmosphärischem Druck, festes Jod, festen Schwefel (rhombisch), flüssiges Brom, gasförmigen Sauerstoff bei atmosphärischem Druck und feste Salze.

Bildungswärmen (g-cal) der Formelgewichte (in g).

Cuprireihe		Cuproreihe	
$CuCl_2$	51630	CuCl	32875
CuO	37160	CuBr	24985
$CuBr_2$	32580	$\frac{1}{2}Cu_2O$ . . .	20400
CuS	8670 (unsicher)	CuJ	16260
CuJ_2	4900 (unsicher)	$\frac{1}{2}Cu_2S$. . . .	9130

Aus diesen Werten läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit folgern, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Affinität des Kupfers für die Halogene, sowohl in bezug auf die Bildung der Cupri- wie Cuproverbindungen nach der Reihe J $\longrightarrow$ Br $\longrightarrow$ Cl zunimmt. Ähnliches gilt für die Bildung der Oxyde und Sulfide, wobei die Affinität von S bis O zunimmt.

Bekanntlich werden die Affinitäten nur durch die freien Bildungsenergien genau gemessen. Diese Daten kennt man bis jetzt nur für die Cuprohalogenide.

Die Lichtabsorption in Lösungen von Cuprisalzen.

Nach den quantitativen Untersuchungen von Ewan[361]) und Müller[362]) kann man mit Sicherheit sagen, daß genügend verdünnte Lösungen von Cuprisalzen (Sulfat, Chlorid, Bromid, Nitrat, Acetat) genau dasselbe Absorptionsspektrum aufweisen. Ist für irgendein bestimmtes, sehr enges Spektralgebiet I = Intensität des eintretenden Lichtes, I' = Intensität des durchgelassenen Lichtes, c = Konzentration der Lösung, d = Dicke der absorbierenden Schicht, so gilt bekanntlich das Gesetz $I' = I \cdot e^{-Acd}$. Der Koeffizient A (Extinktionskoeffizient) ist im allgemeinen eine Funktion sowohl der mittleren Wellenlänge des betreffenden Spektralteiles, wie der Natur der absorbierenden Substanz und ihrer Konzentration c. Man kann nun den obigen Befund so ausdrücken, daß die Kurve $A = \Phi(\lambda, c)$ in der Grenze $c = 0$, für alle die oben genannten Cuprisalze identisch wird. Diese gemeinsame Absorption im Roten ist ohne Zweifel den Cupriionen zuzuschreiben.[363]) Das Cuprisulfat zeigt ein bemerkenswertes Verhalten, denn bei ihm erweist sich der Wert von $A(\lambda, c)$ in jedem Teil des Spektrums als fast unabhängig von c, obwohl der Dissoziationsgrad sich mit der Konzentration verändern muß.[364]) Auch wird die Absorption durch Zusatz von Sulfaten (Na_2SO_4, H_2SO_4), wobei im allgemeinen eine Zurückdrängung der Dissoziation erfolgen muß, nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße verändert.[365]) Wir müssen daraus mit Ost-

wald den Schluß ziehen, daß in diesem Falle durch die Bildung der undissoziierten Molekel das Absorptionsvermögen des Kupferatoms fast unberührt bleibt.

Im Falle von $Cu(NO_3)_2$- und $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lösungen zeigt sich A (λ, c) im blauen Ende des Spektrums unabhängig von c, während es im Roten mit c etwas zunimmt. Nach Ewan absorbieren 0,003 bis 0,004 molare Lösungen von Cupriacetat stärker als gleich konzentrierte Lösungen von Sulfat, Nitrat, Chlorid und Bromid. Wir können diese Beobachtungen durch die Annahme erklären, daß in diesen Fällen das Cu-Atom eine merklich stärkere Absorption im Roten in den undissoziierten Molekeln im Vergleich mit dem Cu-Atom als Ion ausübt. Dieser Schluß wird durch die verhältnismäßig kleine Dissoziation des Cupriacetats sehr nahe gelegt. Möglicherweise hängt mit dem Eintritt des Cupriatoms in die undissoziierte Molekel dieser Salze eine weitere „Hydratation" zusammen, womit aller Wahrscheinlichkeit nach eine stärkere Absorption im Roten Hand in Hand gehen würde. Beim Acetat wäre allerdings allein wegen größerer Hydrolyse und größerer Tendenz zur Komplexbildung ein von demjenigen der anderen Salze etwas abweichendes Verhalten wohl zu erwarten.

Im starken Gegensatz zu diesen feineren Nuancen zeigen sich die auffallenden Farbenwechsel der Cuprihaloidlösungen, welche durch Änderungen der Temperatur und der Konzentration hervorgebracht werden. In diesen Fällen erscheint mit Zunahme der Konzentration oder der Temperatur eine immer stärker werdende Absorption am blauen Ende des Spektrums.[366]) Der Wert von A (λ, c) wächst mit Abnahme der Wellenlänge und zeigt sich außerdem im Gebiet der kürzeren Wellenlängen stark abhängig von c. Es handelt sich hier wahrscheinlich z. T. um die Bildung von inneren Cuprihalogengruppierungen, d. h. von komplexen Cuprihalogenionen und entsprechenden undissoziierten Salzen, womit wahrscheinlich eine stufenweise Abspaltung von „hydratisierenden" Wassermolekeln parallel geht. Wegen dieser Selbstkomplexbildung muß auf S. 493 verwiesen werden. Es mag hier erwähnt werden, daß nach der spektrophotometrischen Untersuchung von Moore[366a]) die Annahme der Existenz komplexer Anionen in wäßrigen und Säurelösungen von Cuprichlorid an Wahrscheinlichkeit gewinnt. In dieser Beziehung sei auch die ältere, mehr qualitative, Arbeit von Hartley[366]) zitiert, welcher die Farbenänderungen von Cuprihalogenlösungen ausschließlich durch die Annahme unbestimmter (und unbewiesener) Dehydratationen erklären will.

Es sei hier auch an die violettblaue oder tief indigblaue Farbe verschiedener kupferhaltiger Lösungen und Verbindungen erinnert. Das Auftreten solcher Nuancen bietet ein ziemlich sicheres Zeichen für das Vorhandensein komplexer Cupriionen. Bekannte Fälle hiervon bilden die Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Lösungen[367]) und Lösungen, welche Glykokoll und viele andere N-haltige organische Verbindungen enthalten. (Vgl. hierüber die Abschnitte über komplexe Verbindungen.)

Untersuchungen von Vaillant.[368]) Eine spezielle Erwähnung verdient die ausgedehnte Untersuchung von Vaillant, welcher die Lichtabsorption in den Cuprisalzlösungen spektrophotometrisch gemessen hat. Ist c = molare Salzkonzentration, so gilt für eine bestimmte Wellenlänge λ die Gleichung:

$$I'_\lambda = I_\lambda \, e^{-lc\,[(a_\lambda + a'_\lambda)\,\delta + (1 - \delta)\,b_\lambda]},$$

wo l = Dicke der absorbierenden Schicht,
δ = Dissoziationsgrad des Salzes,
a_λ, a'_λ = Koeffizienten für das Absorptionsvermögen der Ionen,
b_λ = entsprechender Koeffizient für das undissoziierte Salz.

Für die untersuchten Anionen SO_4'', NO_3', Cl', Br', $C_2H_3O_2'$ kann man $a'_\lambda = 0$ setzen. Es gilt dann die Gleichung:

$$I'_\lambda = I_\lambda e^{-lcm_\lambda}, \quad \text{wo } m_\lambda = b_\lambda - \delta(b_\lambda - a_\lambda).$$

Kennt man l und c, und findet I'_λ / I_λ aus den Messungen am Spektrophotometer, so läßt sich m_λ leicht aus der Gleichung $m = \frac{1}{lc} \ln \frac{I_\lambda}{I'_\lambda}$ berechnen. Nach der Gleichung $m_\lambda = b_\lambda - \delta(b_\lambda - a_\lambda)$ muß bei Variation der Konzentration eine lineare Beziehung zwischen m_λ und δ bestehen. Trägt man diese Wertepaare in ein rechtwinkliges Koordinatensystem auf, so kann man, falls wirklich eine lineare Beziehung vorliegt, die Werte von a_λ und b_λ leicht graphisch bestimmen. Mittels der so erhaltenen Werte kann man dann aus den Werten von δ die entsprechenden Werte von m_λ zurückberechnen. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den so berechneten Werten von m_λ gibt unmittelbar ein Maß für den Grad der Linearität der betreffenden Beziehung. Für jedes Salz hat Vaillant Bestimmungen bei den mittleren Wellenlängen, 640 $\mu\mu$, 623 $\mu\mu$ und 608 $\mu\mu$ ausgeführt. Es seien hier nur die Resultate für 640 $\mu\mu$ wiedergegeben, da die anderen Messungen völlig gleichartige Ergebnisse geliefert haben. Die Temperatur bei den Messungen war 18°. Die Werte von δ wurden nach den Leitfähigkeitstabellen von Kohlrausch (außer bei $CuBr_2$) berechnet, unter der Annahme normaler Ionisation.

$Cu(NO_3)_2$
$a = 1,31$, $b = 2,02$

c	δ	m beob.	m ber.
0,01	0,88	1,37	1,40
0,1	0,72	1,51	1,51
0,2	0,67	1,56	1,55
0,3	0,64	1,56	1,57
0,5	0,60	1,59	1,60
1,0	0,49	1,69	1,68
2,0	0,38	1,83	1,76
4,0	0,23	1,86	1,86

$CuSO_4$
$a = 1,28$, $b = 1,86$

c	δ	m beob.	m ber.
0,01	0,61	1,50	1,50
0,02	0,53	1,55	1,55
0,1	0,38	1,66	1,64
0,2	0,33	1,70	1,66
0,3	0,30	1,68	1,68
0,5	0,26	1,74	1,71
1,0	0,22	1,70	1,73
2,0	0,17	1,76	1,76

$Cu(C_2H_3O_2)$
$a = 1,30$, $b = 7,95$

c	m beob.	m ber.
0,0125	3,17	3,17
0,025	3,59	3,74
0,05	4,58	4,58
0,25	6,17	6,03
0,50	7,02	6,58
1,00	7,94	7,04

Aus diesen Messungen ist ersichtlich, daß die lineare Beziehung zwischen m und δ im allgemeinen gut bestätigt wird. Die Gleichheit der drei Werte von a (Absorptionskoeffizient für das $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion) trifft auch zu. Die undissoziierten Molekeln scheinen größere Absorptionskoeffizienten als das Ion zu besitzen, und diese sind, wie zu erwarten, von Fall zu Fall verschieden. Für $CuSO_4$ ist $b > a$, so daß der Extinktionskoeffizient mit der Zunahme von c wächst. Dieses Resultat scheint nicht in Übereinstimmung mit den früher erwähnten für $CuSO_4$ zu sein.

Im Falle von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ hört die lineare Beziehung bei den höheren Konzentrationen auf, was wegen der bekannten Komplexbildung in den konzentrierteren Lösungen dieses Salzes der Fall sein muß. Dies wird durch Messungen an gemischten Lösungen von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $C_2H_4O_2$ bestätigt:

0,25 n-$Cu(C_2H_3O_2)_2$

Proz. Essigsäure:	5	10	20	40	60
m:	6,36	6,55	7,40	8,15	27,2.

Besonders aber verraten die Resultate für $CuCl_2$ und $CuBr_2$ in den konzentrierteren Lösungen starke Komplexbildung:

$CuCl_2$

$a = 1{,}31$, $b = 2{,}08$

c	δ	m	
		beob.	ber.
0,0103	0,91	1,38	1,38
0,0197	0,89	1,44	1,40
0,103	0,72	1,46	1,53
0,197	0,67	1,57	1,57
0,675	0,48	1,72	1,72
0,820	0,46	1,70	1,73
4	0,24	1,92	1,90
6	0,14	2,77	1,98
8	0,09	3,08	2,01

$CuBr_2$

$a = 1{,}31$, $b = 2{,}08$

c	δ	m	
		beob.	ber.
0,01	0,87	1,45	1,42
0,02	0,81	1,47	1,47
0,1	0,69	1,55	1,56
0,5	0,50	1,68	1,70
1	0,39	1,79	1,79
2	0,28	1,87	1,87
4	0,16	2,35	1,96
6	0,09	8,0	2,01
8	0,05	15,7	2,04

In beiden Fällen gilt die lineare Beziehung für die meisten Konzentrationen sehr genau. Nur bei den höchsten Konzentrationen, wo die Komplexbildung bekannterweise auftritt, hört sie auf. Auch sieht man recht deutlich die bei $CuBr_2$ stärker ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung.

Im großen ganzen bilden diese Messungen eine glänzende Bestätigung der Dissoziationstheorie. Die Nichtgültigkeit der linearen Beziehung bei den

höheren Konzentrationen wird von Vaillant einer Dehydratation zugeschrieben. Diese Erklärung mag z. T. richtig sein, denn bei der Komplexbildung kann ja eine teilweise Dehydratation der hydratisierten Ionen stattfinden, wie von Werner, Kohlschütter und Lewis wahrscheinlich gemacht worden ist. Die wichtige Beziehung zwischen den Resultaten seiner Messungen und der auf andere Weise nachgewiesenen Komplexbildung hat jedoch Vaillant völlig übersehen.

Auch Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol, Glyzerin und gemischten Lösungsmitteln hat Vaillant untersucht. Die allgemeinen Ergebnisse dieser Messungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) In den organischen Lösungsmitteln sind die Absorptionskoeffizienten unabhängig von der Konzentration und auch von der Natur des Lösungsmittels;

b) setzt man zu einer verdünnten wäßrigen Lösung eine konzentrierte Lösung eines Salzes mit gemeinsamem Anion, so nähert sich m dem Wert, welcher für die Lösungen in organischen Lösungsmitteln Geltung besitzt.

Von Carrara und Minozzi[369]) sind die Extinktionskoeffizienten der Lösungen von $CuSO_4$ in CH_3OH und Wasser gemessen worden. Aus ihrer Untersuchung haben sie den Schluß ziehen können, daß die verschiedenen Lösungsmittel (CH_3OH und H_2O) einen spezifischen Einfluß auf das Absorptionsvermögen der Molekeln und Ionen ausüben müssen, wie es ja kaum anders zu erwarten wäre.

Die Spektren der wäßrigen und alkoholischen Lösungen von Cuprichlorid und Cupribromid, sowohl in reiner Lösung wie im Gemisch mit anderen Halogensalzen, sind von Jones und Uhler[370]) qualitativ untersucht worden. Zahlreiche schöne Abbildungen von Spektrumphotographien, die sie nach der Methode von Hartley zusammengestellt haben, lassen die Änderung der Lage der Absorptionsgebiete mit wechselnder Konzentration leicht ersehen. Vermittelst einer gewissen Hypothese deuten die Verfasser ihre Resultate in dem Sinne, daß die Lagenänderungen der Absorptionsgebiete ausschließlich auf die Bildung oder den Zerfall von Hydraten (oder „Solvaten") zurückzuführen seien. Ohne die Hydratbildung oder ihren Zusammenhang mit den Farbenänderungen ableugnen zu wollen, muß man doch zugestehen, daß die Schlußfolgerungen der Verfasser größtenteils auf unbewiesenen Hypothesen, sowie auf einer nicht gerade sachgemäßen Kritik der diesbezüglichen Literatur beruhen.

Über die Absorptionsspektra einiger komplexer Cu-Verbindungen im Violett und Ultraviolett vergl. Byk[370a]).

Die Cuproverbindungen.

Cuprohydrid, CuH. Durch Zusatz von konzentrierter $CuSO_4$-Lösung zu einer Lösung von unterphosphoriger Säure hat Wurtz[392]) ein kermesfarbenes Pulver erhalten, welches auf 98,78 Proz. Cu 1,22 Proz. Wasserstoff enthielt. Es zersetzt sich leicht beim Erhitzen, entzündet sich in Chlorgas und wird durch HCl in Wasserstoff, CuCl und Cu zersetzt. Die Substanz löst sich mit H_2-Entwicklung leicht in KCN auf und reagiert langsam mit $CuSO_4$, wobei freie H_2SO_4 und Cu gebildet werden. Schützenberger[393]) hat später dieselbe Verbindung durch Reduktion von $CuSO_4$-Lösung mit Zinkhypophosphit-Lösung erhalten. Obwohl durch Berthelot[394]) die Existenz

des Cuprohydrids in Frage gestellt wurde, scheinen die späteren Analysen von van der Burg[395]), sowie die Untersuchung von Mylius und Fromm[396]) seine Existenz zu bestätigen. Man erhält die Verbindung in reiner Form am besten durch Einwirkung von verdünnter $CuSO_4$-Lösung in der Kälte auf die Lösung der unterphosphorigen Säure. In bezug auf festes Cu und Wasserstoff von gewöhnlichem Drucke ist jedoch Cuprohydrid bei Zimmertemperatur sicher instabil.

Cuprofluorid, CuF. Nach den Untersuchungen von Mauro[397]) und Poulenc[398]) ist das vermeintliche rote Cuprofluorid, welches Berzelius[399]) durch Einwirkung von HF-Lösung auf Cu_2O erhielt, einfach unreines metallisches Cu. Die Reaktion ist $Cu_2O + 2HF = Cu + CuF_2 + H_2O$, das heißt, die Reaktion $2Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ geht von links nach rechts vor sich. Beim Chlorid und Bromid ist dasselbe Gleichgewicht beobachtet worden, aber in diesen Fällen bedingt es nicht die Instabilität der betreffenden festen Cuprosalze in Berührung mit der gesättigten Lösung. Die Ursache der Unbeständigkeit im Falle des Fluorids liegt wohl in der höheren Elektroaffinität des F'-Ions, was eine größere $Cu^{\cdot}$-Konzentration zur Sättigung der Lösung wegen größerer Löslichkeit und kleinerer Komplexbildung verlangt, als ohne Zerfall bestehen kann (vgl. S. 517ff.).

Durch Erhitzen von CuCl in HF-Gas bei hoher Temperatur oder durch Dissoziation von CuF_2 bei gleichfalls hoher Temperatur hat jedoch Poulenc[398]) das Cuprofluorid als rubinroten Körper erhalten.

Cuprochlorid, CuCl, wird als rein weiße Verbindung dargestellt durch Einwirkung von metallischem Cu oder einer reduzierenden Substanz auf eine Lösung, welche $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion und Cl'-Ion enthält. Man erhitzt z. B. mit konzentrierter HCl ein Gemisch von Cu und CuO, oder Cu allein unter Zusatz von kleinen Mengen $KClO_3$, jedoch nicht bis zur völligen Auflösung des Kupfers. Oder man erhitzt ein Gemisch von $CuCl_2$ und HCl mit Cu. In jedem Falle wird die Lösung erst schwarz, dann farblos, welche das Cu nun beinahe vollständig als Komplexanion oder entsprechende Komplexsäure enthält, in überschüssiges kaltes Wasser eingegossen und das ausgefällte Cuprochlorid schnell an der Saugpumpe mit Eisessig oder mit verdünnter H_2SO_4 und dann mit absolutem Alkohol ausgewaschen, gut abgesaugt und schnell getrocknet.[400])

Eine andere Darstellungsweise besteht in der Reduktion einer $Cu^{\cdot\cdot}$ und Cl' enthaltenden Lösung durch SO_2.[401])

Völlig trocken, ist es gegen Luft und Licht beständig. Feucht wird es am Lichte schmutzig violett bis schwarzblau. Unter einer konzentrierten $CuCl_2$-Lösung wird es jedoch von Licht nicht verändert. An der Luft wird es im feuchten Zustande grün, wobei ein Gemisch von basischem und normalem Cuprichlorid entsteht.

Es kristallisiert in Tetraedern. Spez. Gew. 3,70 (Schiff), geschmolzen 3,678 (Karsten). Nach Playfair und Joule[402]) ist das spez. Gew. 3,38 bis 3,68, im Mittel 3,53. Schmelzpunkt $434^0 + 4^0$.[403]) Siedepunkt 954^0 bis 1052^0.[404]) Die Dampfdichte bei 1600^0—1700^0 deutet auf nur unbedeutende Dissoziation[405]) hin. In geschmolzenem $BiCl_3$ entspricht sein Molekulargewicht der Formel CuCl[405a]), in geschmolzenem $HgCl_2$ liegt es zwischen CuCl und Cu_2Cl_2.[405b])

Bei Berührung mit Wasser erfolgt unter Bildung von Cu_2O sowohl teilweise Hydrolyse[406]) wie teilweise Umwandlung $2\,CuCl \longrightarrow CuCl_2 + Cu$.[32])

Die hier obwaltenden Verhältnisse sind schon eingehend erörtert worden (S. 505). Löslichkeitsprodukt vergl. S. 539.

CuCl löst sich in wäßrigen Lösungen von HCl und Alkalichloriden [32, 34, 129, 130]), indem Komplexsalze gebildet werden. Die von Bodländer und Storbeck ausgearbeitete Theorie dieser Komplexsalzbildung ist schon ausführlich behandelt worden (S. 505 ff.). Es seien hier die Löslichkeitsdaten von Engel und Le Chatelier wiedergegeben.[407])

Löslichkeit von CuCl in HCl bei 17° (Le Chatelier):

Mol HCl/Liter	0,8975	1,57	1,82	3,45	4,78	5,70
Mol CuCl/Liter	0,0475	0,14	0,1575	0,45	0,825	1,15

Löslichkeit von CuCl in HCl bei 0° (Engel):

Mol HCl/Liter	1,75	2,60	4,475	6,85	10,4
Mol CuCl/Liter	0,15	0,29	0,825	1,55	3,3

Spezifische Wärme von CuCl 0,1383.[408])

Bildungswärme Cu + Cl = CuCl + 32900 cal. (Thomsen, Thermochem. Untersuch.) Berthelot (Thermochimie) fand 35400 cal.

Freie Bildungsenergie 30000 cal.[32, 408a])

CuCl löst sich leicht in Ammoniak auf, indem komplexe Cuproammoniakkationen und entsprechende Salze gebildet werden.

Die Lösungen von CuCl in HCl oder NH_3 besitzen die Eigenschaft, CO zu absorbieren (vgl. Abschnitte über komplexe Cuproverbindungen S. 550). Nach den Potentialmessungen von Bancroft[409]) und Neumann[117]) bildet CuCl ein stärkeres Reduktionsmittel als $FeSO_4$ (in neutraler oder saurer Lösung), Hydroxylamin (saurer Lösung), Schwefligsäure, Natriumhydrosulfit und ein schwächeres Reduktionsmittel (stärkeres Oxydationsmittel) als NaH_2PO_2, Natriumarsenit, $SnCl_2$ in HCl-Lösung, Hydrochinon, Chromoacetat.

Cuprobromid, CuBr. Das Prinzip der Darstellung ist dasselbe wie im Falle von CuCl, d. h. man reduziert Cupri- zu Cuproion bei Anwesenheit von Br′-Ion. Man kann z. B. eine Lösung von $CuSO_4$ und KBr oder NaBr mit Cu-Spänen bis zur Entfärbung erhitzen oder mit SO_2 reduzieren[410]) und die Flüssigkeit dann in überschüssiges Wasser gießen. Um die Hydrolyse bei der Reduktion durch Kupfermetall zu verhindern, setzt man etwas Essigsäure dem Wasser hinzu, oder man verwendet eine schwach schwefelsaure Lösung von $CuSO_4$. Es bildet eine schneeweiße Verbindung, welche sich im Sonnenlichte etwas blau färbt.[411]) Dichte 4,72.[412]) Schmelzpunkt[404]) $504^0 \pm 7^0$. Siedepunkt[404]) 861°—954°. Bildungswärme Cu + Br (flüssig) = CuBr (fest) + 24985 cal (Thomsen). Freie Bildungsenergie[32, 408a]) 22300 cal.

CuBr ist schwer löslich in Wasser. In Berührung damit erleidet es, ähnlich wie CuCl, jedoch in viel kleinerem Maße, eine teilweise Umwandlung in Cupribromid und metallisches Kupfer nach der Gleichung $2\,CuBr \rightleftarrows CuBr_2 + Cu$ (vergl. S. 515). Löslichkeitsprodukt vergl. S. 539.

Wegen der Bildung von Komplexionen löst sich CuBr[413]) in Lösungen von HBr, HCl, NaCl, $Na_2S_2O_3$, Ammoniak usw. auf.

Cuprojodid, CuJ. Darstellung durch Zusatz von KJ zu einer Cuprisalzlösung, Abfiltrieren und Auswaschen mit Alkohol. Hier wirkt also das J′-Ion selbst als Reduktionsmittel. Bei Anwesenheit einer anderen reduzierenden Substanz, wie H_2SO_3 oder $FeSO_4$, läßt sich das Auftreten von freiem Jod vermeiden.[414])

Farbe rein weiß, kristallisiert in Tetraedern. Dichte[415]): gefällt und über H_2SO_4 getrocknet $d_4^{14,5} = 5,672$; nach dem Schmelzen $d_4^{16,7} = 5,619$; komprimiert $d_4 = 5,677$. Schmelzpunkt 628°.[416]) Siedepunkt 759°—772°.[404]) Spezifische Wärme 0,0687 (unsicher).[417]) Bildungswärme (Thomsen) Cu + J (fest) = CuJ + 16260 cal. Freie Bildungsenergie 16600 cal.[32, 408a]) CuJ ist in Wasser sehr wenig löslich (Löslichkeitsprodukt vergl. S. 539). Nach der Leitfähigkeitsmethode fanden Kohlrausch und Rose[418]) für die Löslichkeit von CuJ in Wasser bei 18° 8 mg pro Liter, welche Zahl jedoch unsicher sein soll. Über Brechungskoeffizienten von CuJ für verschiedene Wellenlängen vergl. Friedel[418a]).

Wegen der Bildung von Komplexverbindungen löst sich CuJ in wäßrigen Lösungen von KCN, KJ, $Na_2S_2O_3$ und Ammoniak auf. In konzentrierter HCl ist CuJ schwer löslich. Konzentrierte HNO_3 und H_2SO_4 lösen es unter Zersetzung.

Cuprocyanid, CuCN, wird erhalten durch Fällung einer Lösung von CuCl in Chloriden mit KCN, oder durch Erwärmen einer Lösung von $CuSO_4$ und KCN[419]), wobei Cyan frei wird. Wie bei der Darstellung von CuJ findet hier primär eine Reduktion des Kations vom Cupri- zum Cupro-Zustande und gleichzeitig eine Oxydation des Anions statt:

$$Cu^{\cdot\cdot} + CN' \longrightarrow Cu^{\cdot} + CN$$
$$Cu^{\cdot} + CN' \longrightarrow CuCN$$
$$CN + CN \longrightarrow (CN)_2$$

Farbe: weiß. Bildungswärme Cu + C + N = CuCN + 14900 cal.[420]) Schwerlöslich in Wasser. Löslich in Ammoniaklösung und in den Lösungen vieler Ammoniaksalze, wobei Komplexkationen gebildet werden. CuCN wird durch konzentrierte HCl oder warme verdünnte H_2SO_4 unter Zersetzung aufgelöst. Es löst sich in KCN-Lösung unter Bildung von Komplexanionen und entsprechenden Salzen.

Cuprosulfocyanid, Cuprorhodanid, CuCNS, wird erhalten durch Einwirkung von HCNS auf Cuprooxyd oder Carbonat, oder durch Vermischen verdünnter Lösungen von KCNS und einem Cuprisalz, am besten bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels, wie $FeSO_4$ oder H_2SO_3, um die Oxydation des Rhodanidanions zu vermeiden[421]) (vergl. das bei der Darstellung von CuCN Gesagte).

Farbe: weiß. Sehr schwer löslich in Wasser (vgl. S. 539). Löslich in Ammoniaklösung. Es wird durch konzentrierte Säuren, wie HCl, HNO_3, gelöst, im letzten Falle unter Bildung von Sulfat.[421]) Wegen des Einflusses von Säuren auf die Löslichkeit von CuCNS vergl. van Name.[422])

Cuprohydroxyd, Cu(OH). Eine bestimmte Verbindung von dieser Zusammensetzung scheint noch nicht dargestellt zu sein. Frémy[423]) soll durch die Einwirkung von Alkalicarbonat auf eine Lösung von CuCl in HCl ein gelbes Hydroxyd erhalten haben, welches sich selbst in schwachen Säuren ohne Zersetzung löst. Unter gewissen Umständen soll es Wasser verlieren und rot werden, wobei es gleichzeitig die erwähnten „basischen" Eigenschaften verliert und sich dann wie Cu_2O verhält. Durch Einwirkung von KOH-Lösung auf CuCl soll auch Mitscherlich[424]) das Hydrat $4Cu_2O \cdot H_2O$ erhalten haben. Sehr wahrscheinlich sind alle diese „Verbindungen" nichts als amorphe Cu_2O-Hydrogele[425]) (vgl. den Abschnitt „Kolloidchemie des Kupfers"), obwohl ja die Umwandlung eines Cu_2O-Geles in ein bestimmtes kristalli-

nisches Hydrat nicht a priori zu verneinen wäre. Die merkwürdigen Angaben von Frémy bedürfen insbesondere einer sorgfältigen Revision.

Cuprooxyd, Cu_2O, natürlich als Rotkupfererz oder Cuprit vorkommend (S. 470), wird erhalten durch Reduktion von komplexen Cuprisalzen in alkalischer Lösung mittels organischer Reduktionsmittel, wie der reduzierenden Zucker, welche ein nicht zu starkes Reduktionspotential besitzen. Die alltägliche Anwendungsweise der Fehlingschen Lösung gibt ein gutes Beispiel solcher Darstellungsarten.[426]) Man kann auch eine Lösung von $CuSO_4 + NaCl$ mit SO_2 behandeln, überschüssiges SO_2 vertreiben und mit Na_2CO_3 bei gelinder Wärme fällen.[427]) Oder man läßt eine Lösung von reinem CuCl in NaCl in eine alkalische Seignettesalzlösung einfließen.[425])

Die gelben Niederschläge scheinen amorphe Cu_2O-Gele zu sein, während das kristallinische Cu_2O rot ist. Die Existenz einer bestimmten (kristallinischen) gelben Form oder Molekelart ist nicht festgestellt worden, obwohl natürlich nicht ausgeschlossen. Die amorphen gelben Cu_2O-Gele enthalten je nach den äußeren Umständen verschiedene Wassermengen und lassen sich kaum frei von mitanwesenden Bestandteilen der Ausgangslösung darstellen. (Vergl. den Abschnitt „Kolloidchemie des Kupfers".) In lufttrockenem Zustande sind sie gegen Sauerstoff ziemlich stabil, auch sogar in nassem Zustande bei Abwesenheit von Alkali (Hydroxylion). Das rote kristallinische Cu_2O, welches z. B. aus der Fehlingschen Lösung mittels Dextrose gewonnen wird, oxydiert sich auch an der Luft bei Anwesenheit von verdünntem Alkali, wenn auch langsamer als die gelben Hydrogele. Im reinen trockenen Zustande oxydiert sich das rote kristallinische Cu_2O bei Zimmertemperatur nicht merklich, wenn auch natürlich der O_2-Gleichgewichtsdruck dem bei dieser Temperatur äußerst kleinen Dissoziationsdrucke der Reaktion $2\,CuO \rightleftarrows Cu_2O + O$ entsprechen muß (siehe weiter unten bei CuO). Cu_2O kristallisiert im regulären System (Oktaeder). Dichte 5,75—6,09.[428]) Spezifische Wärme des natürlichen Oxyds 0,111.[429]) Bildungswärme $2\,Cu + O = Cu_2O + 40800$ cal (Thomsen). Es gilt auch (bei Zimmertemperatur) $Cu + CuO = Cu_2O + 3660$ cal, und $Cu_2O + O = 2\,CuO + 33600$ cal (Thomsen).

Cuprooxyd ist sehr wenig löslich in Wasser, löst sich jedoch in Ammoniaklösung unter Bildung komplexer Kationen. Verdünnte Sauerstoffsäuren verwandeln es in Metall und Cuprisalz (siehe S. 518). Halogenwasserstoffsäuren erzeugen schwerlösliches Cuprohaloid, welches sich dann in überschüssiger Säure unter Komplexbildung auflösen kann. Die starke Neigung zur Bildung schwefelhaltiger Komplexe erklärt auch die Löslichkeit von Cu_2O in Natriumthiosulfatlösung. Cu_2O ist auch etwas löslich in KOH-Lösung, wohl wegen der Bildung von Komplexionen.[430])

Kupferquadrantoxyd oder Kupfersuboxyd, Cu_4O. Durch Einwirkung von $CuSO_4$-Lösung auf verdünnte alkalische Stannitlösung ($SnCl_2 + KOH$) bei sorgfältiger Vermeidung von Luftsauerstoff, hat Rose[431]) einen amorphen olivengrünen Niederschlag erhalten, welcher bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure das Verhältnis (Cu als gelöstes Cuprisulfat): (Cu als Metall) = 1 : 2,96 lieferte. Auf Grund dieser Reaktion, welche sich als $Cu_4O + H_2SO_4 = 3\,Cu + CuSO_4 + H_2O$ auffassen läßt, wurde von Rose der grünen Substanz die Formel Cu_4O zugeschrieben. Der Stoff ließ sich nicht rein darstellen, sondern enthielt 95 Proz. Cu_4O und 5 Proz. SnO_2.

Wahrscheinlich ist der olivengrüne Niederschlag ein amorphes Hydrogel wechselnder Zusammensetzung. Er löst sich bei Ausschluß von Sauerstoff in Ammoniaklösung nicht (vergl. Cu_2O). Die Existenz dieser Substanz als bestimmter Molekelart, Cu_4O, ist fraglich und bedarf weiterer Untersuchung.

Cuprosulfid, Cu_2S, Kupferglanz oder Chalcosin (S. 470) ist darstellbar durch unmittelbare Vereinigung der Elemente.[432] Die Darstellung von reinem Cu_2S auf diese Weise ist jedoch schwierig[433], da man das Produkt bei hoher Temperatur schmelzen muß, um die letzten Spuren CuS in das stabile Cu_2S zu verwandeln. Cu_2S läßt sich auch durch Erhitzen von CuS im H_2-Strome bei 265° darstellen, sowie durch Erhitzen von CuS in CO_2 bei 130—150°.[434] Man gewinnt auch reines Cu_2S, wenn man Cu kurze Zeit auf 124° mit starker H_2SO_4 erhitzt.[434] Der gewöhnliche Gang der Kupferbestimmung nach Rose bildet eine Darstellung von Cu_2S, gemäß der Umwandlungsreaktion $2CuS \longrightarrow Cu_2S + S$. Durch Einwirkung von Ammoniumsulfidlösung auf Cu-Späne bei Luftabschluß erhält man schwarzgraue Kristalle von Cu_2S.[435] Natürliches Cu_2S kristallisiert rhombisch, während das synthetische Produkt gewöhnlich im regulären System (Oktaeder) kristallisiert. Dies erklärt sich dadurch, daß durch Temperatursteigerung bei 103° eine Umwandlung Cu_2S (rhombisch) $\longrightarrow$ Cu_2S (regulär) eintritt (Umwandlungswärme 0,9 Cal/Mol[436]). So hat Roeßler[437] durch Kristallisation aus geschmolzenem Blei das Cu_2S in oktaedrischen Kristallen erhalten.

Wenn frei von CuS, ist Cu_2S ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität. Bei höherer Temperatur (über 113°) zeigt Cu_2S elektrolytische Leitfähigkeit.[438, 438]

Dichte[439]: Synthetisches Produkt 5,52—5,58; natürlicher Kupferglanz 5,70—5,80.

Schmelzpunkt 1091°.[438] Mittlere spezifische Wärme (9°—97°) 0,1212[408]; wahre spez. Wärme 0,1216 bei 50°, 0,1339 bei 100° und 0,1454 bei 190°.[440]

Bildungswärme $2Cu + S$ (rhombisch) $= Cu_2S + 18260$ cal (Thomsen).

Cu_2S ist sehr wenig löslich in Wasser. Konz. H_2SO_4 zersetzt es in CuS, $CuSO_4$ und SO_2. Heiße konz. HCl löst es schwierig. Am leichtesten wird es durch konz. HNO_3 zersetzt und gelöst.

Unlöslich oder sehr wenig löslich in Ammoniumsulfid. Lösungen der höheren Sulfide von NH_4 und K verwandeln Cu_2S in die roten Komplexsalze $NH_4(CuS_4)$, bezw. $K(CuS_4)$.[260]

Die Umwandlungspunkte der „kondensierten" Reaktionen

$$2CuS \rightleftarrows Cu_2S + S \text{ (fest oder flüssig) und } Cu_2S \rightleftarrows CuS + Cu$$

sind nicht bekannt. Auch lassen sich die Stabilitätsbereiche der verschiedenen reziproken (kondensierten) Systeme nicht mit Bestimmtheit voraussagen, da selbst die Bildungswärme von CuS nicht sicher bekannt ist. Es steht jedoch ziemlich fest, daß die Wärmetönung der Reaktion $Cu_2S \longrightarrow CuS + Cu$ negativ und von beträchtlicher Größe ist. In bezug auf den (unbekannten) Umwandlungspunkt dieser Reaktion stellt deshalb Cu_2S das bei relativ niedriger, CuS + Cu das bei relativ hoher Temperatur stabile System dar. Einige Beobachtungen von Hittorf[433], wonach bei der Erhitzung von Cu_2S in CO_2 ohne Bildung von SO_2 und ohne Gewichtsänderung metallisches Cu entsteht, scheinen diese Voraussage zu unterstützen. Die Sache wird jedoch durch das Hineinspielen der anderen Reaktion (Dissoziation von CuS) verwickelt.

Die Wärmetönung der Reaktion $2CuS \longrightarrow Cu_2S + S$ (fest) ist jedenfalls klein, aber nicht sicher bekannt. Erfahrungsmäßig bekommt man Cu_2S, wenn

man Kupferpulver wiederholt mit überschüssigem Schwefel bis zur Vertreibung des Schwefelüberschusses, oder wenn man CuS mit Schwefel im Wasserstoffstrom bis zur Vertreibung des ungebundenen Schwefels glüht. Man hat es jedoch hier nicht mit kondensierten Systemen zu tun, da der Schwefel als Dampf entweicht, d. h. es findet die Dissoziation von CuS unter Bildung einer Dampfphase (S) statt. Die ganze Sachlage bedarf genauerer Untersuchung. Im elektrischen Ofen bei hoher Temperatur beobachtet man[441]) die Dissoziationen: $2\,CuS \longrightarrow Cu_2S + S$ und $Cu_2S \longrightarrow 2\,Cu + S$. Niedrigere Sulfide als Cu_2S wurden nicht erhalten. (Vgl. auch den Nachtrag.)

Mit wäßriger $AgNO_3$-Lösung gibt Cu_2S Ag, Ag_2S und $Cu(NO_3)_2$.[442]). Man hat es hier mit den Gleichgewichten

$$Cu_2S \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot} + S''$$
$$Cu^{\cdot} + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Ag$$
$$2\,Ag^{\cdot} + S'' \rightleftarrows Ag_2S$$

zu tun. Die stöchiometrische Gleichung lautet deshalb

$$Cu_2S + 4\,AgNO_3 = Ag_2S + 2\,Ag + Cu(NO_3)_2.$$

Über Schmelzpunkte der Gemische von Cu_2S und Sb_2S_3 vergl. Pélabon[442a]).

Cuproselenid, Cu_2Se, wird durch Erhitzen von Cu in Selendampf erhalten. Bildungswärme $2\,Cu + Se = Cu_2Se$ (krist.) + 20800 cal.[443])

Spez. Wärme 0,1047 (20°), 0,1043 (100°), 0,1048 (200°).[436, 440]) Ein Umwandlungspunkt existiert bei 110°. Die Verbindung ist dimorph wie Cu_2S. Farbe: stahlgrau. Kommt natürlich als Berzelianit vor.

Cuprotellurid, Cu_2Te, wurde von Margottet[443a]) und Brauner[443b]) durch Einwirkung von Te-Dampf auf Cu dargestellt. Bildungswärme $2\,Cu + Te = Cu_2Te + 14300$ cal.[444]) Nach dem Phasenstudium von Chikashigé[444a]) existieren die Verbindungen Cu_2Te und Cu_4Te_3. Cu_4Te_3 existiert in zwei Formen mit einem Umwandlungspunkt bei 365°, während Cu_2Te in drei Formen mit Umwandlungspunkten bei 351° und 387° existiert.

Cupronitrid, Cu_3N. Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf gelinde erhitztes (250—260°) amorphes CuO oder amorphes (gelbes) Cu_2O entsteht eine dunkel olivengrüne Substanz, welche etwa 80—90 Proz. Cupronitrid enthält.[445]) Der von Grove[446]) durch Elektrolyse von NH_4Cl-Lösung mit einer Cu-Anode erhaltene Stoff ist kein Nitrid, sondern ein Gemisch von Cu und Cu_2O.[447]) Konz. H_2SO_4 gibt mit Cu_3N Ammoniumsulfat und ein Gemisch von Cu und Cu_2O. Mit konz. HCl entsteht NH_4Cl und eine Lösung von CuCl. Gasförmiger HCl erzeugt CuCl und NH_4Cl. Konz. HNO_3 oxydiert Cu_3N energisch, wobei nur etwa 50 Proz. des Stickstoffs als Ammoniumsalz wiedergefunden werden. Durch die Wirkung der Säuren entsteht kein freier Stickstoff, ein weiterer Beweis, daß eine wirkliche Nitridverbindung und nicht eine Lösung von N in Cu vorliegt. Die Wirkung der Säuren läßt sich durch eine Betrachtung der folgenden Gleichgewichte erklären:

$$Cu_3N \rightleftarrows 3\,Cu^{\cdot} + N'''$$
$$N''' + 3\,H^{\cdot} \rightleftarrows NH_3 \text{ und } NH_3 + H^{\cdot} \rightleftarrows NH_4^{\cdot}$$
$$Cu^{\cdot} + A' \rightleftarrows CuA$$
$$2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$$
$$CuA + A' \rightleftarrows (CuA_2)' \text{ usw.}$$

Durch die Einwirkung von Kaliumamid auf eine Lösung von Cuprinitrat in flüssigem Ammoniak entsteht ein olivengrüner Stoff, der beim Erhitzen im Vakuum in Cu_3N übergeht.[447a] Das so erhaltene Nitrid explodiert leicht beim Erhitzen an der Luft.

Cuprophosphid, Cu_3P. Durch Überleiten von PH_3 über erhitztes CuCl oder Cu_2S hat Rose[448] ein schwarzes Pulver von der Zusammensetzung Cu_3P erhalten. Nach starkem Erhitzen im luftfreien Raum bekommt es eine grauschwarze Farbe und metallischen Glanz. Es läßt sich auch durch starkes Erhitzen von Cupriphosphid im H_2-Strome darstellen. Rubenovitch[449] hat es auch durch Einwirkung von PH_3 auf erhitztes Cu oder Cu_2O, oder durch Einleiten von PH_3 in ammoniakalische Cuprisalzlösungen erhalten. Es wurde auch von Schrötter, Hvosleff[450] und Abel[451] erhalten. Dichte 6,59—6,75.

Das eingehende Phasenstudium des Systems Cu + P von Heyn und Bauer[451a] hat ebenfalls die Existenz der Verbindung Cu_3P festgestellt.

Es sind eine Anzahl anderer Phosphide beschrieben worden, deren Existenz als bestimmte Individuen zweifelhaft ist. Durch Erhitzen von Cupriphosphat im H_2-Strome hat Rose[448] ein Phosphid von der Formel CuP erhalten. Granger[452] soll dieselbe Verbindung durch Erhitzen von rotem P mit Wasser und überschüssigem Cupriphosphit in geschlossenem Rohr auf 130° erhalten haben. Es sollen auch Phosphide Cu_2P[450, 453] und sogar Cu_5P und Cu_6P[454] existieren. Die ganze Sachlage bedarf sorgfältiger Revision nach modernen Methoden.

Die Phosphide Cu_3P_2, Cu_5P_2 und CuP_2 kommen bei den Verbindungen der Cuprireihe zur Besprechung.

Cuproarsenid, Cuproantimonid. Als Mineralien kommen die Arsenverbindungen Cu_3As (Domeykit), Cu_6As (Algodonit), Cu_9As (Whitneyit, Darwinit) vor.

Wegen etwaiger Verbindungen zwischen Cu und As oder Sb, welche als Bestandteile von Legierungen vorkommen, sei auf den Abschnitt über Legierungen in diesem Handbuche hingewiesen.

Cuprocarbid, Cuproacetylid, Cu_2C_2. (Vgl. auch den Abschnitt „Kolloidchemie des Kupfers".) Durch Einleiten von C_2H_2 in ammoniakalische Lösung von CuCl entsteht ein bräunlichroter amorpher Niederschlag, welcher im trockenen Zustande explosiv ist.[455] Als Mittel von vier Analysen der im Exsikkator über H_2SO_4 getrockneten Substanz fand Blochmann[456] 74,8 Proz. Cu, während $Cu_2C_2 \cdot H_2O$ 75,1 Proz. Cu verlangt. Nach Keiser[457] entsteht jedoch Cuprocarbid am reinsten aus C_2H_2 und in Wasser suspendiertem Cu_2O; es enthält dann 83,36—83,96 Proz. Cu, während Cu_2C_2 84,1 Proz. verlangt. Es ist wahrscheinlich, daß die Verbindung die Formel Cu_2C_2 hat und daß der von Blochmann gefundene Wassergehalt von adsorbiertem Wasser herrührt.[458] Gegen das Vorhandensein einer Molekel „Kristallwasser" spricht der amorphe Zustand des Körpers. Nach Freund und Mai ist das Cuproacetylid nur dann explosiv, wenn es beim Trocknen der Einwirkung von Luft oder Sauerstoff ausgesetzt war. Es ist nicht gerade verständlich, wie eine Substanz von der Zusammensetzung Cu_2C_2 explosiv im gewöhnlichen Sinne sein könnte, denn bei ihrer Zersetzung würden keine Gase entstehen. Cu_2C_2 ist als ein Salz der Säure C_2H_2 aufzufassen. Es löst sich in KCN-Lösung unter Entwickelung von Acetylen. Es handelt sich hier um die folgenden Gleichgewichte: $Cu_2C_2 \rightleftarrows 2Cu^{\cdot} + C_2''$;

$C_2'' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows C_2H_2$; $Cu^{\cdot} + CN' \rightleftarrows CuCN$; $CuCN + CN' \rightleftarrows [Cu(CN)_2]'$. Die weitgehende Entfernung von C_2''-Ionen zur Bildung von sehr wenig dissoziiertem C_2H_2, und von $Cu^{\cdot}$-Ionen zur Bildung von komplexen Cuprocyananionen sind die Hauptmomente, welche die Reaktion verursachen.

Durch Einwirkung von C_2H_2 auf die komplexen Lösungen von CuCl in HCl und KCl sollen die Verbindungen $Cu_2Cl_2C_2H_2$ (farblos), $C_2H_2(CuCl)_4KCl$ (farblos), $C_2H_2[(CuCl)_4KCl]_2$ (gelb), $C_2H_2(CuCl)_2Cu_2O$ (violett) in kristallinischem Zustande entstehen.[459]) Es ist vielleicht zweifelhaft, ob diese Formeln alle bestimmten chemischen Individuen entsprechen.

Cuprosilicid. Durch Zusammenschmelzen von Cu und Si und nachherige Entfernung des „freien" Siliciums meinen Lebeau[459a]) und Vigouroux[459b]) das Cuprosilicid, Cu_4Si, erhalten zu haben. Doch scheint es nach dem Phasenstudium von Rudolfi[459c]) nur die Verbindungen Cu_3Si und $Cu_{19}Si_4$ zu geben, während das vermeintliche Cu_4Si ein Eutektikum von Cu_3Si und Mischkristallen darstellt.

Cuprosilicofluorid, Cu_2SiF_6.[460]) Farbe kupferrot. Schmelzbar bei höherer Temperatur unter Entbindung von SiF_4.

Cuprosulfit. Durch Einwirkung von SO_2 auf eine wäßrige Suspension von $Cu^{\cdot\cdot}$-Hydroxyd oder -Carbonat hat Chevreul[461]) ein rotes Salz erhalten, welches er für Cuprosulfit hielt. Rammelsberg[462]) hat als erster gezeigt, daß dieses Salz in Wirklichkeit $CuSO_3.Cu_2SO_3.2H_2O$ ist, und daß sowohl Cupri- wie Cuprosulfit sehr wahrscheinlich instabil in bezug auf das rote Chevreulsche Salz sind. Dieses Salz wird auch durch die Einwirkung von SO_2 auf eine wäßrige Lösung von Cupriacetat erhalten.[463]) Es ist wohl als ein komplexes Cupricuprosulfit $Cu^{\cdot\cdot}$ $(Cu^{\cdot}SO_3)'_2.2H_2O$ aufzufassen.

Durch Einwirkung von SO_2 auf wäßrige Lösungen oder Suspensionen von Alkalicuprosulfiten wollen sowohl Rogojsky[464]) wie Étard[465]) ein rotes prismatisches Cuprosulfit, $Cu_2SO_3.H_2O$, erhalten haben. Étard glaubt sogar durch Einwirkung von SO_2 auf eine siedend heiße Lösung von Cupriacetat in Essigsäure ein weißes isomeres Sulfit derselben Zusammensetzung dargestellt zu haben, welches hexagonal kristallisiert. Diese Angaben bedürfen wohl weiterer Bestätigung.

Cuprosalze der Thiophosphorsäuren. Verschiedene Salze, wie Cu_3PS_4 [466]), $Cu_4P_2S_7$ [467]), $Cu_6(PS_3)_2$ [468]), $Cu_2P_2S_6$ [469]) sind beschrieben worden.

Cuproformiat. Durch Auflösen von Cu_2O in einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumformiat (unter möglichstem Luftabschluß), Filtrieren, Verdünnen mit Alkohol, Hinzufügen von Ameisensäure, und Abkühlen ist es Angel[469a]) gelungen, das Cuproformiat als farblose Kristalle zu erhalten. In trockenem Zustande läßt es sich längere Zeit aufbewahren. In feuchter Luft, oder mit Wasser behandelt, gibt es Cuprooxyd, während es in Säurelösungen (Ameisensäure, Schwefelsäure) in Cuprisalz und Kupfermetall zerfällt. Das Verhalten dieses Salzes bildet ein schönes Beispiel des allgemeinen Verhaltens von nicht komplexen, relativ leichtlöslichen Cuprosalzen, welche, wie im vorigen ausführlich erörtert wurde (S. 519), instabile oder wenigstens metastabile Gebilde darstellen.

Cuproacetat. Die Darstellung von Cuproacetat ist Péchard[470]) auf folgende Weise gelungen. Zu einer erwärmten ammoniakalischen Lösung von Cupriacetat, welche einen großen Überschuß von Ammoniumacetat ent-

hält, wird eine Lösung von Hydroxylaminsulfat bis zur Entfärbung tropfenweise zugesetzt. Dann fügt man Essigsäure schnell hinzu, bis die Lösung stark sauer reagiert. Weiße Kristallnadeln von Cuproacetat scheiden sich aus, welche man mit Essigsäure wäscht und trocknet. Alle diese Operationen sind unter Ausschluß von Sauerstoff auszuführen. Mit Wasser behandelt gibt das Cuproacetat einen Niederschlag von Cuprooxyd. Wie Cuproformiat stellt wohl auch festes Cuproacetat ein metastabiles Gebilde dar.

Cuproammoniaksalze. Sicher bekannt sind verschiedene Cuproammoniaksalze (vergl. den Abschnitt über Metallammoniakate S. 536). Oben (siehe S. 519) sind die Umstände eingehend besprochen worden, welche im allgemeinen die Darstellung von festen relativ leicht löslichen Cuprosalzen aus wäßriger Lösung unmöglich machen. Bei Anwesenheit von Ammoniak wird jedoch die Darstellung der entsprechenden relativ leichtlöslichen komplexen Cuproammoniaksalze in vielen Fällen gelingen.[471]) Zur Erläuterung dieser interessanten Verhältnisse mag hier die Reduktion einer Cupriammoniaksalzlösung durch metallisches Kupfer behandelt werden. Sei z. B. die Konzentration des gesamten gelösten Kupferelements 1 Mol pro v Liter, x der Bruchteil, welcher als Cuprosalz, 1—x der Bruchteil, welcher als Cuprisalz vorhanden ist. Macht man weiter die vereinfachenden Annahmen, daß praktisch nur komplexe Metallammoniaksalze in Lösung anwesend sind und daß diese praktisch vollständig elektrolytisch dissoziiert sind, so folgt

$$[Cu^{\cdot}.mNH_3] = \frac{x}{v}, \qquad [Cu^{\cdot\cdot}.nNH_3] = \frac{1-x}{v}.$$

Bedeuten k_1 und k_2 die Dissoziationskonstanten der betreffenden Komplexionen, dann gilt

$$[Cu^{\cdot}][NH_3]^m = \frac{k_1 x}{v}, \quad [Cu^{\cdot\cdot}][NH_3]^n = \frac{k_2(1-x)}{v}.$$

Nun ist[32]) bei Zimmertemperatur und bei Gleichgewicht mit metallischem Kupfer $\frac{[Cu^{\cdot}]^2}{[Cu^{\cdot\cdot}]} = 0{,}5 . 10^{-4}$ (s. S. 508. 564). Substituiert man in dieser Gleichung die Werte von $[Cu^{\cdot}]$ und $[Cu^{\cdot\cdot}]$, welche sich aus den vorigen Gleichungen ergeben, so folgt, wie leicht zu ersehen ist:

$$\frac{x^2}{(1-x)v} = 0{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{k_2}{(k_1)^2} \cdot [NH_3]^{(2m-n)}.$$

Bedenkt man nun, daß, wegen der starken Komplexbildung, k_1 und k_2 beide sehr kleine Größen sind, und weiter, daß höchstwahrscheinlich k_1 viel kleiner als k_2 ist, so folgt, daß $\frac{x^2}{1-x}$ unter Umständen einen großen Wert annehmen, d. h. daß x sich der Einheit nähern kann. Daraus ergibt sich, daß bei der Reduktion einer Cupriammoniaksalzlösung mittelst Kupfer der Wert von x/v, d. h. die Konzentration des Cuproammoniaksalzes, eine beträchtliche Größe annehmen kann. Eine Cupriammoniaksalzlösung läßt sich deshalb weitgehend zu Cuproammoniaksalz reduzieren, ohne daß die Lösung instabil in bezug auf die Ausscheidung von festem Kupfer wird. Im allgemeinen sind die Bedingungen für die stabile Darstellung von festen relativ leichtlöslichen Cuproammoniaksalzen gegeben. Manchmal wird natürlich die Erreichung der Löslichkeitsgrenze eines möglichen Cupricuproammoniaksalzes die Herstellung der einfachen Cuproammoniaksalze verhindern können.

Cuprocarbonylsalze. Bei den Cuprocarbonylsalzen[223]) scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuliegen. Läßt man z. B. CO auf eine wäßrige $CuSO_4$-Lösung bei Anwesenheit von Kupfermetall einwirken, so wird CO absorbiert und die Lösung wird farblos. Das Gleichgewicht $Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows 2Cu^{\cdot}$ wird hier, wegen der Bildung von komplexen Cuprocarbonylionen, fortwährend zugunsten der Cuproseite gestört. Wird das CO ausgepumpt, so kehrt sich die Reaktion um, d. h. Kupfermetall scheidet sich aus, und Cuprisulfat erscheint wieder. Dampft man hingegen in einer CO-Atmosphäre ein, so erhält man das feste Komplexsalz $(Cu \cdot CO)_2SO_4 \cdot H_2O$. Wird dieses Salz mit Wasser behandelt oder in trockenem Zustande ausgepumpt, so zerfällt es in Cu und $CuSO_4$.

Die Cupriverbindungen.

Cuprihydrid. Der rotbraune „Kupferschwamm", welcher bei der Reaktion zwischen $CuSO_4$ und unterphosphoriger Säure durch die Zersetzung des Cuprohydrids entsteht, scheint Wasserstoff zu enthalten. Als Mittel von zwei Analysen fanden Bartlett und Merrill[472]) Cu = 96,85 Proz., H (a. d. Differ.) = 3,15 Proz., während CuH_2 Cu = 96,96 Proz., H = 3,04 Proz. verlangt. Als Mittel von vier Analysen des aus CuO durch Wasserstoff reduzierten „Kupfers" fanden sie Cu = 96,93 Proz., H (Diff.) = 3,07 Proz. Diese Analysenresultate dürften aber ohne weiteres kaum die Existenz eines Cuprihydrids beweisen.

Cuprifluorid. Das Salz $CuF_2 \cdot 2H_2O$ wird in Form kleiner hellblauer Nadeln durch Auflösen von CuO oder Cu-Carbonat in überschüssiger HF-Lösung und Abdampfen erhalten.[473]) Man kann auch das Salz aus der HF-Lösung in der Kälte mit Alkohol fällen.[327]) In kaltem Wasser ist es wenig löslich. Die wäßrige Lösung ist stark hydrolysiert, wobei leicht basische Salze, insbesondere beim Erhitzen entstehen. Über diese Hydrolyse vergl. S. 567. Das anhydrische Salz läßt sich durch Erhitzen von $CuF_2 \cdot 2H_2O$ oder CuO in HF-Gas darstellen, auch durch Erhitzen von $CuF_2 \cdot 2H_2O$ mit NH_4F, wobei der Überschuß des letzteren im CO_2-Strom bei 260° vertrieben wird.[398]) Farbe: weiß. Leichtlöslich in HF, HCl und HNO_3. Leicht reduzierbar durch Wasserstoff. Durch Erhitzen an der Luft entsteht CuO.

Durch Einwirkung von heißem Wasser auf Cuprifluorid[473]) oder durch Mischen von $CuSO_4$-Lösung mit KF-Lösung[327]) soll das blaßgrüne, wenig lösliche, basische Salz $Cu(OH)_2 \cdot CuF_2$ oder Cu(OH)F entstehen.

Durch Kristallisieren einer Lösung von Cuprioxyd oder -carbonat in Fluorwasserstoffsäure im Vakuum über Schwefelsäure hat Böhm[474a]) das saure Salz $CuF_2 \cdot 5HF \cdot 5H_2O$ erhalten.

Aus dem Petersenschen Wert[474]) für die Neutralisationswärme von Cuprihydroxyd durch HF folgt: $Cu + 2F + aq = CuF_2\,aq + 89600$ cal (Bildungswärme in verdünnter Lösung).

Cuprichlorid. Darstellung des wasserfreien Chlorids, $CuCl_2$, durch Erhitzen von Cu oder CuCl im Chlorstrom oder durch Dehydratation von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, am besten durch Erhitzen desselben auf etwa 150° im HCl-Strome.[475]) Nach Viard[476]) wird $CuCl_2$ aus einer wäßrigen Cuprichloridlösung durch Zusatz von konz. H_2SO_4 ausgeschieden.

Farbe: braungelb. Hygroskopisch. Leichtlöslich in Wasser und in vielen organischen Flüssigkeiten, wie Alkoholen, Äther, Aceton, Urethan, Pyridin,

Äthylformiat usw. Dichte 3,054.[402, 477]) Schmelzpunkt 498° ± 4°.[403]) Bildungswärme: $Cu + Cl_2 = CuCl_2 + 51630$ cal (Thomsen). Berthelot (Thermochimie) fand 51400 cal. Lösungswärme bei der Bildung verdünnter Lösung = + 11080 cal pro Mol (Thomsen). Daraus ergibt sich für die Bildungswärme in verdünnter Lösung: $Cu + Cl_2 + aq = CuCl_2 \cdot aq + 62710$ cal. Die entsprechende Berthelotsche Zahl ist 62500 cal. Nach Thomsen hat man auch: $Cu + Cl_2 + 2H_2O$ (flüssig) $= CuCl_2 \cdot 2H_2O + 58500$ cal, und Lösungswärme von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ bei der Bildung verdünnter Lösung = + 4210 cal. Daraus folgt für die Hydratationswärme:

$$CuCl_2 \text{ (fest)} + 2H_2O \text{ (flüssig)} = CuCl_2 \cdot 2H_2O \text{ (fest)} + 6870 \text{ cal.}$$

Bei hoher Temperatur dissoziiert $CuCl_2$ in CuCl und Cl.[478])

Löslichkeit von $CuCl_2$ in organischen Flüssigkeiten.

Étard[482]) gibt die folgenden Werte (t = Temp., s = Gewichtsteile Salz auf 100 Gewichtsteile gesättigter Lösung) an:

Methylalkohol.

t	22°	40°	50°	60°
s	36,8	37,5	37,1	37,5

Äthylalkohol.

t	0°	19°	20°	38°	50°
s	32,0	35,7	35,9	38,5	41,7

n-Propylalkohol.

t	−15°	19°	37°	57°	62°
s	26,8	30,9	30,7	30,3	30,5

Isopropylalkohol.

t	32°	70°	84°
s	11,0	28,3	28,7

Allylalkohol.

t	−20°	4°	27°	32°
s	23,4	23,6	22,9	23,3

n-Butylalkohol.

t	0°	23°	37°	55°	84°	92°
s	15,2	15,8	15,7	16,1	16,2	16,7

Äthylformiat.

t	−20°	24°	37°	50°
s	10,2	9,4	7,4	7,2

Äthylacetat.

t	20°	40°	72°
s	3,0	2,5	1,3

Aceton.

t	−20°	8°
s	18,4	18,8

Vgl. auch Lobry de Bruyn[483]), de Koninck[484]) und Laszczynski[485]), welche z. T. abweichende Werte gefunden haben. Bei den Étardschen Messungen scheint die Natur des Bodenkörpers etwas unsicher zu sein. Es

soll z. B. die braune Lösung in CH_3OH beim Erhitzen auf 30° das Alkoholat $CuCl_2 \cdot 2CH_3OH$ ausscheiden. Danach wäre $CuCl_2$ nicht der stabile Bodenkörper bei 30°. Nach alledem wären die Étardschen Werte nicht ohne weiteres anzunehmen.

$CuCl_2$ gibt in den folgenden organischen Lösungsmitteln elektrolytisch leitende Lösungen[486]: Äthylalkohol, Aceton, Methylpropylketon, den Äthylestern von Essigsäure, Monochloressigsäure, Cyanessigsäure, Acetoessigsäure, o-Nitrotoluol, Pyridin. Über die Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen vgl. Vicentini.[487]

Über das Molekulargewicht von $CuCl_2$ in organischen Flüssigkeiten liegen verschiedene Untersuchungen vor. Ley[479] fand folgendes:

Absoluter Äthylalkohol.

g Salz pro 100 g Lösungsmittel	Siedepunktserhöhung	Daraus ber. Mol.-Gewicht
1,701	0,147°	133,1
2,696	0,232°	133,7
3,614	0,308°	134,9
0,7799	0,059°	130,0
1,429	0,120°	136,9
2,508	0,195°	147,1

Aceton.

g Salz pro 100 g Lösungsmittel	Siedepunktserhöhung	Ber. Mol.-Gewicht
0,2170	0,022°	164,7
0,2596	0,025°	173,1
0,4315	0,042°	171,6
0,4522	0,046°	164,2
0,5352	0,051°	175,3
0,7937	0,068°	194,9
0,8623	0,074°	194,6

Beide Lösungen besitzen eine gewisse elektr. Leitfähigkeit. In Aceton zeigt sich eine deutliche Assoziation. In Urethan bildet Cuprichlorid einfache Molekeln $CuCl_2$. In Methylalkohol fand Salvadori[481] nach der Siedepunktsmethode Molekulargewichte von 109—116, was auf erhebliche Dissoziation hindeuten würde.

Das Molekulargewicht von Cuprichlorid in siedendem $BiCl_3$ scheint nach Dampfdruckmessungen normal zu sein.[488] In geschmolzenem Acetamid ist $CuCl_2$ weitgehend ionisiert.[480]

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Darstellung durch Auflösen von Cu-Oxyd oder Carbonat in HCl-Lösung und Einengen der Lösung. Auch darstellbar durch Mischen von $CuSO_4$-Lösung mit NaCl-Lösung und Einengen, wobei zuerst Na_2SO_4 sich ausscheidet, später NaCl und $CuCl_2 \cdot 2H_2O$; oder durch Fällen einer Lösung von $CuSO_4$ mit $BaCl_2$, Abfiltrieren und Einengen. Kristallisiert in rhombischen Kristallen mit prismatischem Habitus. Gewöhnlich wird es als grün und zerfließlich beschrieben. Nach Stanford[489] ist es jedoch blau und nicht zerfließlich.

Dichte 2,47—2,535.[428] Über die Thomsenschen Werte der Bildungs- und Lösungswärme vgl. das Vorige. Für die Lösungs- und Verdünnungs-

wärmen von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ haben Reicher und van Deventer[490]) folgende Werte erhalten, (Q_1 = Wärmeentwicklung in cal bei der Auflösung von 1 Mol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in m Mol Wasser, Q_2 = Wärmeentwicklung bei der Auflösung von n Mol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in 198 Mol Wasser):

Q_1 =	−800	−160	−54	+830	1177	1680	2536	3252	3710	4210
m =	8	10,12	10,53	18	19,9	28	48	98	198	398

Q_2	+3710	6569	10524	11722	11710	9130	−1019	−3129	−19800
n	1	2,02	4,15	7,07	9,95	11	18,8	19,56	24,75

Daraus ergeben sich folgende „Lösungswärmen“ pro Mol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$:

a) Integrale Lösungswärme — 800 cal.
b) Lösungswärme in der gesättigten Lösung — 300 cal.
c) Lösungswärme, wenn die gebildete verdünnte Lösung 1 Mol $CuCl_2$ auf 200 Mol H_2O enthält + 3710 cal.
d) dieselbe für 1 Mol $CuCl_2$ auf 400 Mol H_2O + 4210 cal.

Löslichkeit von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in Wasser. Hydrate von $CuCl_2$.

Reicher und van Deventer[490]) geben die folgenden Werte an (t = Temperatur, s = Gewichtsteile $CuCl_2$ auf 100 Gewichtsteile Lösung):

t	0°	17°	31,5°
s	41,4[491])	43,06	44,7

Diese Wertepaare genügen der linearen Gleichung $s = 41,4 + 0,105\, t$. Die folgenden Werte wurden von Étard[482]) gefunden:

t:	−20°	−5°	+12°	17°	32°	39°	55°	68°	73°	91°
s:	37,0	38,8	39,3	41,7	43,2	44	46,5	47,9	48,6	51,0.

Verglichen mit den Werten von Reicher und van Deventer und von Engel scheinen die Étardschen Zahlen, welche Temperaturen unter 91° entsprechen, zu klein zu sein. Doch zeigen sie, daß zwischen −20° und 91° $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ das stabile Hydrat ist, denn sie liegen alle auf ein und derselben Geraden. Bei 116° ist die gesättigte Lösung gelb.

Für die Eislinie (Gleichgewicht mit Eis als fester Phase) ergeben sich nach Rüdorff[492]) die folgenden Werte (t = Temp., m = Gewichtsteile $CuCl_2$ auf 100 Gewichtsteile Wasser).

t	−10°	−18,1°
m	20,7	33,9

Nach Chuard[493]) existiert bei tieferen Temperaturen das Hydrat $CuCl_2 \cdot 3H_2O$. Durch die Einwirkung von HCl auf eine gesättigte wäßrige Lösung von $CuCl_2$ will Ditte das Hydrat $CuCl_2 \cdot H_2O$ als ockergelbe Kristalle (Nadeln) mit etwas grünlicher Farbe erhalten haben. Engel[491]) und Sabatier[494]) haben diese Angabe jedoch nicht bestätigen können.

Die Löslichkeit von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in wäßrigen HCl-Lösungen bei 0° ist von Engel[491]) studiert worden. In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen g-Äquiv. pro Liter Lösung:

$CuCl_2$-Konz.	HCl-Konz.	Summe
9,175	0	9,175
8,68	0,45	9,13
8,32	0,78	9,10
7,935	1,05	8,985
6,84	2,025	8,865
5,00	3,75	8,75
2,28	7,025	9,305
2,35	10,25	12,6
2,67	12,8	15,47

Bei den höheren HCl-Konzentrationen fängt die $CuCl_2$-Konzentration an zu wachsen, was wohl auf Komplexbildung hindeutet. (Über feste komplexe „Chlorhydrate" vergl. S. 544.) Über die Löslichkeit von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in Alkohol-Wassergemischen und darauf basierende theoretische Betrachtungen vergl. Bödtker.[495])

Elektrische Leitfähigkeit von $CuCl_2$-Lösungen.

Die folgende Tabelle ist von Kohlrausch und Holborn („Leitvermögen der Elektrolyte") nach den Messungen von Vicentini[496]) berechnet worden. Temp. 18°. Die Zahlen sind etwas unsicher wegen eines nicht sicher bekannten Reduktionsfaktors.

Konz. (g-Äquiv./Liter)	0,0132	0,0059	0,0030	0,0016	0,00094
Λ	80	92	93	96	100

Die folgende Tabelle[243]) enthält die molekularen Leitfähigkeiten konzentrierterer $CuCl_2$-Lösungen bei 0°:

Verdünnung Liter/Mol v	Molekulare Leitfähigkeit μ_v	$\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$
15,30	94,42	78,7
7,64	88,06	73,4
3,84	78,38	65,3
1,92	67,68	56,4
1,28	59,30	49,4
0,76	48,22	40,2
0,64	39,32	32,8
0,55	35,02	29,2
0,48	30,81	25,7
0,38	22,58	18,8
0,33	17,48	14,6
0,29	13,05	10,9
0,23	7,61	6,11

In der Tabelle ist $\mu_\infty = 120$ gesetzt worden, wobei eine Korrektion wegen der Hydrolyse eingeführt wurde.

Über die Leitfähigkeit von wäßrigen $CuCl_2$-Lösungen, sowie über die Änderung derselben mit der Temperatur vergl. auch E. Wiedemann[497]), Trötsch[498]), Holland[499]), Isaachsen[500]), Ley[479]). Die Kurve, welche die spez. Leitfähigkeit als eine Funktion der Temperatur darstellt, zeigt einen Inflexionspunkt, der sich mit der Konzentration ändert, jedoch in der Nähe von 40° liegt. Die maximale spezifische Leitfähigkeit liegt bei einer Konzentration von ungefähr 18 Proz. an wasserfreiem Salze.

Für den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit haben Kohlrausch und Holborn die folgende Tabelle nach den Messungen von Holland berechnet. Die Zahlen bedeuten $\frac{1}{\varkappa_{18}} \frac{\varkappa_t - \varkappa_{18}}{t^0 - 18^0} \cdot 10^4$, was man gleich $\frac{1}{\varkappa_{18}} \left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{1/2(18+t)} \cdot 10^4$ setzen darf. An der Spitze jeder vertikalen Spalte steht der Prozentgehalt, die spezifische Leitfähigkeit bei 18⁰, und das spezifische Gewicht bei 18⁰ der betreffenden Lösung.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten von $CuCl_2$-Lösungen.

$\frac{18+t}{2}$	1,40 Proz. 0,0162 1,011	10,3 Proz. 0,0802 1,0996	19,78 Proz. 0,1034 1,2057	29,24 Proz. 0,0938 1,3276	36,51 Proz. 0,0747 1,4328
14⁰	209	190	186	205	234
24⁰	221	192	192	214	248
29⁰	224	190	188	212	252
34⁰	228	187	186	211	255
39⁰	228	181	180	209	253
44⁰	225	174	174	204	252
49⁰	222	168	167	199	248
54⁰	217	160	159	192	244

Dichte wäßriger $CuCl_2$-Lösungen.

a) Nach Charpy[501]). Auszug von Tabellen über Dichten bei 0⁰, 7⁰, 30,5⁰, 49,2⁰ und 65⁰; p = Prozentgehalt an $CuCl_2$.

p	8,07	14,58	20,67	26,11	30,93	35,38	39,42
d_0^0	1,0796	1,1494	1,2204	1,2881	1,3529	1,4173	1,4797
d_0^7	1,0785	1,1469	1,2170	1,2847	1,3488	1,4127	1,4746
$d_0^{30,5}$	1,0766	1,1434	1,2116	1,2776	1,3409	1,4032	1,4642

b) Nach Wagner.[502]) n = Normalität.

n	1	1/2	1/4	1/8
d_{25}^{25}	1,0624	1,0313	1,0158	1,0077

c) Nach Franz.[503]) p = Prozentgehalt an $CuCl_2$.

p	5	10	15	20	25	30	35	40
$d_{17,5}^{17,5}$	1,0455	1,0920	1,1565	1,2223	1,2918	1,3618	1,4447	1,5284

Vergl. auch Favre und Valson[477]), Gerlach[504]) und Jones.[243])

Über innere Reibung von $CuCl_2$-Lösungen vergl. Wagner[502]) und Euler.[505])

Die Überführungszahlen von $CuCl_2$-Lösungen (Messungen von Kohlschütter) sind an anderer Stelle erörtert worden (siehe S. 494). Nach Bein[506]) ist die Überführungszahl des Cu·· in einer 0,05 äquiv.-normalen $CuCl_2$-Lösung bei 23⁰ 0,405. Nach Carrara[507]) ist u_K in CH_3OH bei einer Verdünnung von v = 5,3 gleich 0,358, bei einer Verdünnung von v = 16,4 gleich 0,382.

Der Molekularzustand und die elektrolytische Dissoziation der wäßrigen $CuCl_2$-Lösungen sind auch früher (siehe S 492) an Hand der Angaben von van't Hoff und Reicher und von Biltz diskutiert worden.

Arrhenius[98]) gibt die folgende Tabelle an (i = van't Hoffs Koeffizient, α = Diss.-Grad).

Mol $CuCl_2 . 2H_2O$ pro Liter	Molare Gefrierpunkts-erniedrigung (Δ)	i (kryoskop.) $= \frac{\Delta}{1,89}$	i (Leitf.) (wenn n = 3)	α (kryoskop.) (wenn n = 3)	α (aus Leitf.) (wenn n = 3)
0,0377	5,12°	2,71	2,53	0,85	0,76
0,094	4,83°	2,56	2,41	0,78	0,70
0,235	4,79°	2,53	2,19	0,76	0,59
0,393	4,86°	2,57	2,04	0,78	0,52

Nach den Messungen von Isaachsen[500]) ergibt sich folgendes:

Gefrierpunktsmethode. Zwischen den Konzentrationen 0,915 und 3,321 g $CuCl_2$ auf 100 g Wasser Mittelwert des berechneten „Molargewichts" = 61,7; Mittelwert von i = 2,18.

Siedepunktsmethode. Zwischen den Konzentrationen 2,298 und 5,652 g $CuCl_2$ auf 100 g Wasser Mittelwert des Molargewichts = 55,4; Mittelwert von i = 2,43.

Nach Salvadori[181]) ist aber der Mittelwert von i nach Gefrierpunktsmessungen, 2,95, bedeutend größer als der Mittelwert von i nach Siedepunktsmessungen, 2,31. Dieser auffallende Unterschied wäre vielleicht auf Komplexbildung zurückzuführen, jedoch bedürfen die Messungen von Salvadori einer Revision.

Die folgende Tabelle enthält die von Jones, Getman und Bassett[243]) gemessenen Gefrierpunktserniedrigungen von Cuprichloridlösungen.

Mol $CuCl_2$ pro Liter m	Gefrierpunkts-erniedrigung Δ	Mol. Gefrierpunkts-erniedrigung $\frac{\Delta}{m}$
0,0650	0,331	5,09
0,1301	0,639	4,91
0,2602	1,273	4,89
0,5204	2,711	5,29
0,7806	4,413	5,65
1,3010	8,395	6,45
1,5612	10,383	6,65
1,8210	12,960	7,12
2,0816	15,480	7,43
2,6020	20,820	8,00
3,0000	25,500	8,50
3,5000	31,500	9,00
4,3710	44,500	10,19

Die Zahlen weisen ein Minimum der (Δ m)-Werte (und deshalb der i-Werte) ungefähr bei der molaren Konzentration 0,4 auf, was wahrscheinlich auf eine „Hydratation" der Lösungsbestandteile zurückzuführen ist.

Über die Wasserdampftensionen von $CuCl_2$-Lösungen und daraus berechneten kalorimetrischen Größen vergl. Ewan und Ormandy[508]).

Die Hydrolyse von $CuCl_2$-Lösungen ist schon früher (S. 567) behandelt worden.

Für den Diffusionskoeffizienten, d. h. für den Koeffizienten k der Differentialgleichung: $dS = -kq\frac{dc}{dx}dt$ (wo c = g äquiv./Liter, dS = Substanzmenge, welche an dem Punkt x in der Zeit dt durch den Querschnitt q qcm

eines Diffusionszylinders unter dem Einfluß des Konzentrationsgefälles dc/dx wandert) fand Schuhmeister[509]) im Falle einer $CuCl_2$-Lösung von der Konz. 1,5 g äquiv./Liter und der Temperatur 10° den Wert 0,43.

Die mittleren spezifischen Wärmen wäßriger $CuCl_2$-Lösungen zwischen 19° und 51° sind nach Marignac[510]):

Prozentgehalt:	3,6	23,0	45,6
Spez. Wärme:	0,9563	0,7790	0,6241

Die Brechungskonstanten[511]) wäßriger $CuCl_2$-Lösungen für die Linie b bei 15° lassen sich aus der folgenden Tabelle entnehmen (p = Prozentgehalt, n_0 = Brechungskonstante von Wasser, n = Brechungskonstante der Lösung):

p	1,81	2,52	5,17	10,52	11,06	12,76	15,87	19,0	26,7	31,6	38,2
$10^5 \cdot \frac{n-n_0}{p}$	232	230	232	230	234	244	256	266	283	290	311

Basische Salze. Es ist eine große Zahl von basischen Cuprichloriden beschrieben worden, deren chemische Individualität zum Teil nicht genügend festgestellt worden ist.[512]) Am besten bekannt ist der natürlich vorkommende Atakamit, $CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot xH_2O$ (x etwas unsicher), welcher eine grüne Farbe besitzt und rhombisch kristallisiert. Ähnlich konstituiert sind wohl die von Sabatier isolierte kristallinische Verbindung $CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$, sowie die von Kenrick und Lash Miller festgestellte Verbindung $CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 2H_2O$ (vergl. S. 568). Nach Berthelot[513]) hat man die folgenden Bildungswärmen:

$$3CuO + CuCl_2 = 3CuO \cdot CuCl_2 + 1300 \text{ cal};$$
$$3CuO + CuCl_2 + 4H_2O = 3CuO \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O + 23000 \text{ cal}.$$

Doppelsalze, Phasentheorie (vergl. auch S. 544).

$CuCl_2 \cdot LiCl \cdot 2H_2O$. Dieses merkwürdige granatrote Salz ist von Chassevant[235]) erhalten worden, welcher jedoch den H_2O-Gehalt unrichtig angegeben hat. Später hat Meyerhoffer[235]) die Gleichgewichts- und Existenzbedingungen dieses Salzes studiert. Bei Zimmertemperatur befindet es sich im Umwandlungsintervall; mit einer ungenügenden Wassermenge behandelt, scheidet das Doppelsalz festes $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ aus. Beim Einengen (bei Zimmertemperatur) einer Lösung von $CuCl_2$ und LiCl kristallisiert zuerst $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, nachher das Doppelsalz aus. Folgende Tabellen enthalten die Vierphasengleichgewichte bei gleichzeitiger Sättigung an zwei festen Salzen.

I. Sättigung an Doppelsalz + LiCl.

t	Mole $CuCl_2$ auf 100 Mole Wasser	Mole LiCl auf 100 Mole Wasser	Mole LiCl/Mole $CuCl_2$
14,6°	0,67	30,8	45,97
35,5°	0,90	37,1	41,23
50,8°	1,50	42,8	28,53
98,6°	4,00	50,9	12,72

II. Sättigung an Doppelsalz + $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

t	Mole $CuCl_2$ auf 100 Mole Wasser	Mole LiCl auf 100 Mole Wasser	Mole LiCl/Mole $CuCl_2$
18,3°	4,04	21,0	5,20
34,5°	5,41	20,7	3,83
73,8°	9,96	19,5	1,96
98,5°	14,22	19,4	1,36

Das Ende des Umwandlungsintervalls liegt bei höherer Temperatur (wahrscheinlich bei etwa 123°).

Kaliumcuprichlorid. $CuCl_2$ und KCl bilden zwei „Doppelsalze“:

a) $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$. Blaugrüne Tafeln.

b) $CuCl_2 \cdot KCl$. Feine braune Nadeln.

Die Existenzbedingungen dieser Salze bei Berührung mit Wasser und die Löslichkeiten und Umwandlungen im System K — Cu — Cl — H_2O sind von Meyerhoffer[240, 236]) eingehend studiert worden. Die hier obwaltenden Verhältnisse lassen sich an der Hand der nachstehenden Figur 2 überblicken.

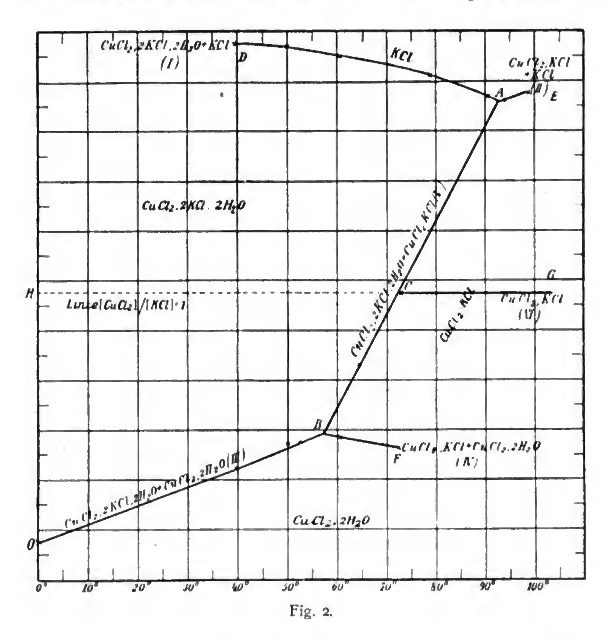


Fig. 2.

Die Ordinaten stellen Werte des Verhältnisses $\frac{[KCl]}{{}^1/_2[CuCl_2]}$ in der Lösung dar, wo [KCl] und $^1/_2[CuCl_2]$ äquivalente Konzentrationen bedeuten. Die Temperaturen sind auf der Abszissenachse aufgetragen. Da keine basischen Salze auftreten, so hat man 3 Komponenten (z. B. $^1/_2 CuCl_2$, KCl und H_2O), und deshalb die folgenden Gleichgewichtsarten:

Bivariante Systeme: Felder. Drei Phasen = 1 festes Salz + Lösung + Dampf.
Univariante Systeme: Kurven. Vier Phasen = 2 feste Salze + Lösung + Dampf.
Invariante Systeme: Punkte. Fünf Phasen = 3 feste Salze + Lösung + Dampf.

Diesen drei Klassen von Gleichgewichten entsprechen in diesem Falle die folgenden Systeme:

a) Dreiphasenfelder:

OBAD Sättigung an $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$
EABF „ „ $CuCl_2 \cdot KCl$
DAE „ „ KCl
OBF „ „ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

b) Quadrupelkurven:

OB Sättigung an $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$
BA „ „ $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O + CuCl_2 \cdot KCl$
AD „ „ $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O + KCl$
BF „ „ $CuCl_2 \cdot KCl + CuCl_2 \cdot 2H_2O$
AE „ „ $CuCl_2 \cdot KCl + KCl$.

c) Singuläre Tripelkurve:

CG Sättigung an $CuCl_2 \cdot KCl$, mit der Bedingung $[KCl] = [CuCl_2]$ in der Lösung.

d) Quintupelpunkte:

B Temp. 57°. Sättigung an $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O + CuCl_2 \cdot KCl + CuCl_2 \cdot 2H_2O$
A Temp. 92°. Sättigung an $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O + KCl + CuCl_2 \cdot KCl$.

Verfolgen wir z. B. das univariante System

$CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$ + ges. Lösung + Dampf

bei allmählich gesteigerter Temperatur. Bei 57° angelangt (Punkt B), tritt die Umwandlung

$$CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow 2(CuCl_2 \cdot KCl) + 4H_2O$$

ein, wobei die neue Phase $CuCl_2 \cdot KCl$ erscheint.

Wird dem System fortwährend Wärme zugeführt, so wird diese Umwandlung vollständig, und das System gelangt je nachdem auf die Kurven BF oder BA. Ist man auf die Kurve BA gelangt, so tritt bei 92° (Punkt A) die neue Umwandlung

$$CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O \longrightarrow CuCl_2 \cdot KCl + KCl + 2H_2O$$

ein, wobei als neue Phase KCl erscheint. Wir können diesen Umwandlungspunkt auch ausgehend vom System $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O + KCl$ (Kurve AD) erreichen.

Der Punkt B stellt die niedrigste Temperatur dar, bei welcher das feste Salz $CuCl_2 \cdot KCl$ bei Berührung mit Wasser existieren kann, während der Punkt A die höchste Temperatur darstellt, bei welcher das feste Salz $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$ überhaupt stabil existieren kann.

Die Horizontallinie HCG, welche dem Verhältnisse $[CuCl_2]/[KCl] = 1$ entspricht, schneidet die Quadrupelkurve BA im Punkte c (Temp. 72°), d. h. bei dieser Temperatur besitzt die Lösung dasselbe Verhältnis von Cuprichlorid: Kaliumchlorid wie das Salz $CuCl_2 \cdot KCl$.

Ausgehend von einer Lösung, welche die zwei Einzelsalze in diesem Verhältnis enthält, d. h. von einer Lösung, die sich aus den zwei Komponenten $CuCl_2 \cdot KCl$ und H_2O aufbauen läßt, kann man oberhalb der Temp. 72° das reine feste Salz $CuCl_2 \cdot KCl$ auskristallisieren. Das Temperaturgebiet 57° bis 72° entspricht dem „Umwandlungsintervall" des Doppelsalzes $CuCl_2 \cdot KCl$. Innerhalb dieses Intervalls bildet es, mit Wasser behandelt, entweder eine ungesättigte Lösung oder eine gesättigte Lösung, zusammen mit den zwei festen

Salzen $CuCl_2 \cdot KCl$ und $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$ (denn zwischen den Temperaturen B und C liegt die Linie CG im Sättigungsfelde des letzterwähnten Salzes).

Nach Vriens[514]) sind die Lösungswärmen von einem Mol Salz auf 200 Mole Wasser:

für $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ . . . . —6958 cal,
„ $KCuCl_3$ . . . . +3550 cal.

Ammoniumcuprichlorid. Die Isothermen des Systems $CuCl_2$—NH_4Cl—H_2O bei 30° sind von Meerburg studiert worden.[515]) Die folgende Tabelle enthält die Zusammensetzung der bei 30° im Gleichgewicht befindlichen gesättigten Lösungen:

Zusammensetzung der Lösung (nach Gewichtsprozenten)		Vorhandene feste Phasen
$CuCl_2$	NH_4Cl	
0	29,5	NH_4Cl
1,9	28,6	NH_4Cl, $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$
3,6	25,9	$CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$
7,7	19,8	
10,5	16,5	
12,3	14,9	
15,6	12,1	
19,9	9,4	
24,0	7,1	
29,4	4,9	
35,1	3,4	
41,4	2,1	
43,2	2,0	$CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$, $CuCl_2 . 2H_2O$
43,9	0	$CuCl_2 . 2H_2O$

Meerburg hat auch die stabilen gesättigten Lösungen des Salzes $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$ vom kryohydratischen Punkt bei —11° bis auf 80° verfolgt und dadurch die Nichtexistenz der in der Literatur beschriebenen Doppelsalze $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 4H_2O$ und $CuCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 2H_2O$ bewiesen.

Das ebenfalls früher beschriebene Salz $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$ tritt wenigstens zwischen den Temperaturgrenzen —11° bis 80° nicht auf.

Cupribromid. Bei einer Temperatur, welche zwischen 29° und 30,5° liegt, tritt die Umwandlung des grünen Hydrats $CuBr_2 \cdot 4H_2O$ in das wasserfreie Salz $CuBr_2$ und gesättigte Lösung ein.[516]) Man kann daher das wasserfreie Cupribromid durch Auflösung von CuO oder Cupricarbonat in HBr und Verdunsten der Lösung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur erhalten.[517]) Es bildet fast schwarze, dem Jod ähnliche Kristalle, welche zerfließlich sind. Nach Thomsen ist die Bildungswärme

$$Cu + 2Br\,(flüssig) = CuBr_2 + 32\,580\ cal.$$

Die Lösungswärme von 1 Mol $CuBr_2$ in 400 Mol Wasser bei Zimmertemperatur ist 8250 cal (Thomsen). Man hat daher für die Bildungswärme in verdünnter Lösung:

$$Cu + 2Br + aq = CuBr_2\,aq + 40\,830\ cal.$$

Nach Sabatier[518]) ist die Lösungswärme von 1 Mol $CuBr_2$ in verdünnter Lösung bei 12° 7900 cal, während die Lösungswärme von 1 Mol $CuBr_2 \cdot 4H_2O$ bei 7,5° —1500 cal betragen soll. Für die Hydratationswärme[519, 518]) gilt darnach

$$CuBr_2\,(fest) + 4H_2O\,(flüssig) = CuBr_2 \cdot 4H_2O\,(fest) + 9700\ cal.$$

Das feste $CuBr_2$ entwickelt unter Rotglut die Hälfte seines Broms unter Hinterlassung von CuBr.

Wäßrige Cupribromidlösungen besitzen je nach der Konzentration und Temperatur eine blaue, grüne, gelbe oder braune Farbe (vgl. S. 492, 495, 579). Es handelt sich hier wahrscheinlich um wechselnde Autokomplexbildung, sowie wechselnde Hydratation der Molekeln und Ionen. Nach einer Angabe von Löwig soll die wäßrige Lösung beim Abdampfen Brom verlieren, und beim Verdünnen mit Wasser CuBr ausscheiden. Diese Angabe bedarf der Revision.

Über den Molekularzustand mäßig verdünnter wäßriger $CuBr_2$-Lösungen gibt die folgende Tabelle Aufschluß[111, 500]):

$$CuBr_2 = 223{,}5; \quad \tfrac{1}{3} CuBr_2 = 74{,}5.$$

Normalität, bezogen auf 1000 g Lösungsmittel	Dichte	Gefrierpunkts-Erniedrigung	Daraus ber. Molekulargewicht	Molare Erniedrigung
0,0242	1,005	0,124	80,6	51,3
0,0817	1,016	0,418	80,8	51,2
0,2255	1,044	1,187	78,6	52,65
0,3822	1,074	2,103	75,2	55,0
0,6003	1,115	3,536	70,2	58,85

Wie man sieht, steigt die molare Erniedrigung mit der Konzentration, was man jetzt auf Hydratation der Molekeln und Ionen zurückzuführen geneigt ist.

Zusatz von LiBr zu einer dunkelbraunen Lösung von $CuBr_2$ verursacht eine intensiv purpurrote Farbe, was wohl auf Komplexbildung hindeutet. Aus dieser Lösung ist das Salz $CuBr_2 \cdot 2LiBr \cdot 6H_2O$ (wohl als $(Li \cdot 3H_2O)^{\cdot}_2 (CuBr_4)''$ aufzufassen) erhalten worden.[516]) Es kristallisiert in sehr tiefgefärbten rotbraunen Nadeln. Über andere Doppelsalze vgl. S. 545.

Das basische Salz $CuBr_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ ist von Brun, Richards und Sabatier erhalten worden (vgl. S. 568). Nach Sabatier[520]) gilt

$$CuBr_2 \text{ (fest)} + Cu(OH)_2 \text{ (fest, blau)} = CuBr_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \text{ (fest)} + 22200 \text{ cal.}$$

Cuprijodid. Das feste Salz CuJ_2 ist noch nicht dargestellt worden und wird auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur als stabiler fester Körper auftreten, denn die kondensierte Reaktion $CuJ_2 \text{ (fest)} \longrightarrow CuJ \text{ (fest)} + J \text{ (fest)}$ geht bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig unter Abnahme der freien Energie vor sich. In wäßriger Lösung stellt sich bei Zusammentreten von Cupri- und Jodionen das Gleichgewicht

$$2Cu^{\cdot\cdot} + 4J' \rightleftarrows 2CuJ + J_2$$

ein.[521]) Schüttelt man z. B. festes CuJ mit Jodlösung und gießt von festem CuJ ab, so bekommt man eine Lösung, welche sowohl Cupri- und Jodionen wie gelöstes Jod und Trijodionen enthält. Es wäre aber nicht möglich, durch Einengen dieser Lösung das Löslichkeitsprodukt von CuJ_2 zu erreichen, da fortwährend festes Cuprojodid ausgeschieden wird. Die hier obwaltenden Verhältnisse sind schon an anderer Stelle (vergl. S. 520) eingehend erörtert worden.

Durch Digerieren von überschüssigem CuJ mit Jod, bis alles Jod gelöst ist, und Verdünnen der Lösung mit Wasser, kann man eine verdünnte grünlichblaue Cuprijodidlösung herstellen, welche mit Stärkepapier keine

Bläuung hervorruft. Beim Einengen dieser Lösung treten festes CuJ und freies Jod auf, welch letzteres z. T. als Polyjodion J_3' existiert.

Nach Walker und Dover[522]) enthält der Niederschlag, welcher bei der Reaktion zwischen $CuSO_4$ und KJ in wäßriger Lösung gebildet wird, außer CuJ auch eine schwere olivengrüne Substanz. Dieselbe Substanz in reinerem Zustande wird durch die Einwirkung von KJ_3-Lösung auf $CuSO_4$-Lösung erhalten. Die Substanz ist sehr instabil und kann nicht getrocknet werden. Bei der Behandlung mit überschüssiger KJ-Lösung gibt sie einundeinhalbmal so viel mit Thiosulfat titrierbares Jod als nach dem Fällen des Kupfers mit Natriumhydrocarbonat ab. Die Substanz wird deshalb als das Cupripolyjodid CuJ_4 angesehen. Ihre Konstitution wäre wohl $Cu^{\cdot\cdot}(J')(J_3')$, d. h. sie leitet sich von dem Kation $Cu^{\cdot\cdot}$ und den Anionen J' und J_3' ab. Aus alkoholischen Lösungen sollen noch höhere Polyjodide darstellbar sein.

Cupricyanid, $Cu(CN)_2$. Durch Zusatz von KCN-Lösung zu einer $CuSO_4$-Lösung erhält man eine braungelbe Fällung, welche als Cupricyanid angesehen wird. Die Substanz ist jedenfalls im nassen Zustande sehr instabil. Nach Wöhler und Gmelin verwandelt sie sich in der Kälte in das grüne Cupricuprocyanid $Cu[Cu\cdot(CN)_2]_2 \cdot 5H_2O$ unter Abgabe von Cyan. Beim Erwärmen entsteht die stabile Form des Systems, nämlich Cuprocyanid (vergl. S. 520—523).

Cuprisulfocyanid, Cuprirhodanid, $Cu(CNS)_2$. Durch die Einwirkung von KCNS auf sehr konzentrierte Lösungen von Cuprisalzen, oder durch Sättigung von HCNS-Lösung mit basischem Cupricarbonat erhält man einen sammetschwarzen Niederschlag von Cuprirhodanid.[523]) Bei Berührung mit Wasser geht es leicht in weißes Cuprorhodanid über.[524]) Sowohl in diesem Falle wie im Falle des Cupricyanids (und Jodids) hat man Beispiele der Oxydation eines schwach elektroaffinen Anions durch das relativ schwach elektroaffine Cuprikation, wobei das letztere in das Cuproion übergeht. Wegen dieser Instabilität ist es schwierig, das Cuprirhodanid ohne beigemischtes Cuprorhodanid zu bekommen. Man erhält es am reinsten, wenn man frischgefälltes und möglichst abgesaugtes Cuprihydroxyd mit konzentrierter HCNS-Lösung behandelt und, ohne zu waschen, das Produkt zwischen Filtrierpapier abpreßt und über H_2SO_4 trocknet. Durch Auflösen in Ammoniak und Verdunsten über H_2SO_4 erhält man blaue Nadeln des Cupriammoniakrhodanids $(Cu \cdot 2NH_3)(CNS)_2$.

Cuprihydroxyd. Der blaue gelatinöse Niederschlag, welcher aus Cuprisalzlösungen durch Alkalien gefällt wird, ist keine bestimmte kristallinische Verbindung, sondern ein Hydrogel wechselnder Zusammensetzung. Über dessen Eigenschaften und Verhalten vergl. den Abschnitt „Kolloidchemie des Kupfers". Auf verschiedenen Wegen ist es jedoch gelungen, kristallinisches Cuprihydroxyd darzustellen.

Methode von Becquerel[525]). Läßt man $Cu(NO_3)_2$-Lösung auf ein Stück von porösem Kalkstein einwirken, so bilden sich auf der Oberfläche des letzteren grüne kristallinische Nadeln eines basischen Cuprinitrats. Bringt man dies nun in verdünnte KOH-Lösung, so verwandeln sich die grünen Kristalle, ohne ihre Form und Durchsichtigkeit zu verlieren, in blaue Kristalle von $Cu(OH)_2$.

Methode von Böttger[526]). Setzt man Ammoniaklösung tropfenweise einer siedenden $CuSO_4$-Lösung hinzu, bis der zuerst grün erscheinende

Niederschlag blau geworden ist, wäscht das so erhaltene kristallinische basische Sulfat sorgfältig mit Wasser aus und digeriert es bei 20°—40° mit einer mäßig konzentrierten Lösung von NaOH, so erhält man durchsichtige Kristalle von $Cu(OH)_2$. Über die Darstellung und Analyse des Böttgerschen Hydroxyds vergl. Habermann[526a]).

Methode von Péligot[527]). Man löst Cu-Pulver in Ammoniaklösung unter Mitwirkung der Luft, dampft zur Trockne ab, löst den Rückstand in siedendem, mit NH_3 gesättigtem Alkohol auf, filtriert und kühlt ab. Auf diese Weise erhält man ein kristallinisches blauviolettes Cupriammoniaknitrit, $(Cu \cdot 2NH_3)(NO_2)_2$. Wird nun dieses Salz, oder selbst die ursprüngliche blaue ammoniakalische Lösung, mit überschüssigem Wasser behandelt, so erhält man einen schönen blauen kristallinischen Niederschlag von $Cu(OH)_2$.

Es läßt sich nach Péligot auch bereiten, indem man eine verdünnte Cuprisalzlösung mit einem kleinen Überschuß von NH_3-Lösung versetzt und darauf mit Alkali fällt, oder wenn man eine schwach ammoniakalische Lösung von Cuprinitrat mit Wasser verdünnt. Es ist jedoch zweifelhaft, ob das mit KOH aus ammoniakalischer Lösung gefällte beständige Hydrat wirklich kristallin ist.

Nach Villiers[528]) soll man auch kristallinisches $Cu(OH)_2$ erhalten, wenn man den auf gewöhnliche Weise erhaltenen Niederschlag in Wasser suspendiert und das Wasser auf einige Stunden gefroren hält.

Ungleich der kolloiden Phase ist das blaue kristallinische Hydroxyd selbst in siedendem Wasser stabil. Bei 100° getrocknet entspricht es der Formel $CuO \cdot H_2O$.

Über die Löslichkeit von $Cu(OH)_2$ vergl. S. 540. Die dort angeführten Messungen scheinen jedoch nicht kristallinisches, sondern kolloides, amorphes Hydroxyd zu betreffen. Wegen der Bildung komplexer Kationen löst sich Cuprihydroxyd in Ammoniaklösung auf.

Cuprihydroxyd soll auch in sehr konzentrierten Alkalilaugen etwas löslich sein.[529]) Die Lösung besitzt eine tief violettblaue Farbe. Sie ist jedoch nur eine kolloide Suspension[529a]), weil beim Stehen der größte Teil des Cuprihydroxyds ausfällt. Außerdem ist die Lösung nicht filtrierbar, d. h. beim Filtrieren bleibt das Cuprioxydgel auf dem Filter zurück.

Cuprioxyd, CuO. Das schwarze Cuprioxyd wird leicht aus dem Hydroxyd, Carbonat oder Nitrat durch Erhitzen dargestellt. Man löst reines elektrolytisches Cu in Salpetersäure, fügt zu einer Hälfte der Lösung Ammoniak hinzu, bis der anfängliche Niederschlag eben gelöst ist, mischt die beiden Hälften und kocht die Lösung anhaltend. Das auf diese Weise erhaltene basische Nitrat wird stark geglüht, der Rückstand gewaschen und nochmals geglüht.[530]) Das aus dem Nitrat dargestellte Oxyd enthält jedoch okkludierte Gase (O_2 und N_2).[531]) Über andere Darstellungsverfahren vergleiche Stanford[489]) und Erlenmeyer[532]). Kristallinisch soll man das Oxyd in glänzenden regulären Tetraedern erhalten, durch Erhitzen von amorphem Oxyd bis zum beginnenden Glühen mit überschüssigem reinem KOH, Auswaschen mit Wasser und Abschlämmen des flockigen Oxyds.[533]) Man soll es auch kristallinisch erhalten, indem man CuCl in kleinen Anteilen nacheinander in einen rotglühenden Platintiegel einträgt.[534]) Über die anodische Bildung von CuO vergl. Müller und Spitzer[534a]).

Natürlich vorkommender Tenorit (CuO) kristallisiert hexagonal, während Melakonit rhombisch (oder monoklin?) ist. Dichte von CuO 6,32 bis 6,43.[535])

Mittlere spezifische Wärme (geglühtes Oxyd)

19^0—51^0: 0,128. Kopp.[429])

12^0—98^0: 0,1420. Regnault.[408])

Bildungswärme: $Cu + O = CuO + 37200$ (Thomsen).

Nach Joannis[536]) ist die (chemische) Energie des stark erhitzten CuO kleiner.

Über Neutralisationswärmen vergleiche S. 573.

Dielektrizitätskonstante von CuO: 18,10.[537])

Die Dissoziation von CuO in Cu_2O ist von Debray und Joannis[538]) und von Joannis[539]) studiert worden. Nach ihren Untersuchungen ist es höchstwahrscheinlich, daß die sogenannten Oxyde $Cu_3O_2 \cdot Cu_5O_3$ [540]) nichts als Gemische von CuO und Cu_2O sind. Was die Dissoziationsdrucke des Gleichgewichts $2CuO \rightleftarrows Cu_2O + O$ anbetrifft, so haben Wöhler und Foss[540a]) neulich gezeigt, daß die Angaben von Debray und Joannis meistenteils unrichtig sind. Wie Wöhler und Foss nachgewiesen haben, nimmt der Sauerstoffdruck bei konstanter Temperatur gleichzeitig mit dem Auspumpen des Sauerstoffs (d. h. mit dem Fortschritte der Dissoziation) ab, was auf eine Auflösung des gebildeten Cu_2O in der festen CuO-Phase zurückzuführen ist. Bei 960^0 ist der Anfangsdruck ziemlich genau zu 50 mm bestimmt worden. Nimmt man dazu an, daß die von Thomsen gefundene Wärmetönung der Reaktion $2CuO = Cu_2O + O - 33{,}5$ cal unabhängig von der Temperatur ist, so berechnen sich nach Wöhler und Foss die folgenden Dissoziationsdrucke des reinen Cuprioxyds:

t:	960^0	1000^0	1010^0	1020^0	1030^0	1040^0	1050^0	1060^0	1070^0
p (mm):	(50)	118	142	174	212	258	314	380	458

Die genannten Forscher haben den Schmelzpunkt von CuO zu 1064^0 bestimmt. Durch Schmelzung von CuO bei hoher Temperatur (1500^0—2000^0), bis kein Gas mehr entwickelt wird, haben Bailey und Hopkins[541]) ein Produkt von der annähernden Zusammensetzung Cu_3O erhalten. Höchstwahrscheinlich liegt auch hier ein Gemisch von Cu_2O und Cu vor.

Über Berechnungen der Dissoziationsdrucke von CuO und Cu_2O nach der Nernstschen Formel vergl. Stahl[540b]).

Die „Reduktionstemperatur" von CuO durch Wasserstoff von atmosphärischem Druck ist ein unbestimmter Punkt, welcher von allen denjenigen fast unkontrollierbaren Umständen abhängt, die die Geschwindigkeit heterogener chemischer Reaktionen bei festen Phasen bestimmen. So fand Glaser[542]) Temperaturen, welche je nach dem Zustande und der Vorgeschichte des Oxyds zwischen 150^0 und 194^0 liegen.

Das chemische Potential des Sauerstoffs im CuO ist ziemlich hoch, wie man aus dem schon bei dunkler Rotglut bemerkbaren Sauerstoffdrucke (vgl. oben) ersieht. Das CuO wird deshalb in der organischen Elementaranalyse als ein bei Rotglut praktisch stabiles, jedoch gut funktionierendes Oxydationsmittel verwendet.

Das schwarze amorphe CuO besitzt, wie schon erwähnt, eine ausgeprägte Adsorptionsfähigkeit für Gase, wie CO_2, O_2, N_2, CO_2, H_2O usw.

Wahrscheinlich hat man es hier mit verwickelten Erscheinungen zu tun, welche von Adsorption an der großen Oberfläche, Auflösung in der kolloiden (amorphen) Phase und vielleicht auch zum Teil von chemischer Bindung abhängen.

Über die Löslichkeit von CuO in HF-Lösung vergl. Jaeger[230]) und Deussen[326a]).

Sehr konzentrierte Alkalilauge oder geschmolzenes Alkalihydroxyd scheinen schwarzes CuO etwas aufzulösen[529]), was vielleicht mit einer schwach sauren Funktion des sonst kaum amphoter funktionierenden $Cu(OH)_2$ zusammenhängt. Vergl. jedoch S. 603.

Im elektrischen Ofen wird CuO vollständig dissoziiert. Dabei hat Moissan[543]) eine kristallisierte Verbindung von CuO und CaO erhalten.

Kupferperoxyd, $CuO_2 \cdot H_2O$. Durch Schütteln von frisch gefälltem Cuprihydroxyd bei 0° mit sehr verdünnter H_2O_2-Lösung hat Thénard[544]) einen olivengrünen Körper erhalten. Swiontkowsky[545]) sowie Weltzien[546]) haben dieselbe Substanz, jedoch in unreinem Zustande, dargestellt. Eine genauere Kenntnis derselben verdankt man den Untersuchungen von Krüß[547]), Osborne[548]) und insbesondere von Moser[548a]). Man erhält die Substanz am besten durch die Einwirkung von Hydroperoxyd (15—30 Proz.) in neutraler Lösung auf eine wäßrige Suspension von fein verteiltem Cuprihydroxyd. Die Temperatur soll nahe 0° sein. Im feuchten Zustande zerfällt das Cupriperoxyd rasch unter Abgabe von Sauerstoff und Wasser, während es sich in trockenem Zustande nur langsam zersetzt. In reinem Zustande stellt es einen braunen, kristallinischen Stoff dar, welcher der Formel $CuO_2 \cdot H_2O$ entspricht. Was seine chemische Natur anbetritft, so verhält es sich im allgemeinen wie ein echtes Superoxyd. Die olivengrüne Farbe der von Thénard und Krüß erhaltenen Substanz rührt von unzersetztem Cuprihydroxyd her.

Es mag hier auch erwähnt werden, daß Brodie[549]) durch die Einwirkung von Na_2O_2 auf Cuprisalzlösungen einen gelben Körper erhalten hat. Auf diese Weise konnte jedoch Moser[548a]) nur Cuprioxyd oder Hydroxyd erhalten, da das zuerst gebildete Cuprisuperoxyd sich rasch in der alkalischen Flüssigkeit zersetzt.

Cuprisäure, Cu_2O_3. Durch die Einwirkung von Chlorgas auf eine Suspension von Cuprihydroxyd in KOH-Lösung hat Krüger[550]) eine rote Lösung erhalten, welche sich leicht unter Entwicklung von O_2 und Abscheidung von CuO zersetzt.

Mawrow[551]) und Moser[548a]) konnten diese rote Lösung nicht erhalten. Durch die Einwirkung von Chlor auf alkalische Suspensionen von Cuprihydroxyd hat der Erstgenannte nur braune inhomogene Niederschläge erhalten, welche sehr wenig „aktiven" Sauerstoff enthielten und hauptsächlich nur entwässerte Hydrogele waren. (Vergl. jedoch Müller.[552b]))

Durch die Einwirkung von alkalischer Ca-Hypochloritlösung auf $Cu(NO_3)_2$-Lösung bei 0° will Crum[552]) die Substanz Cu_2O_3 erhalten haben. Die Untersuchungen von Osborne[548]) haben jedoch ergeben, daß die Crumsche Substanz von wechselnder Zusammensetzung ist und jedenfalls Ca enthält. Durch die Einwirkung der Hypochlorite von Ba, Ca und Sr in alkalischer Lösung auf Cuprisalzlösungen in der Kälte bekommt man schwarze bis karmoisinrote Niederschläge, welche wechselnde Zusammensetzung besitzen und sowohl die Metalle der Erdalkalien, wie Cu und O enthalten. Der mit Ca-Hypochlorit erhaltene Niederschlag scheint „peroxydartigen" Sauerstoff zu enthalten, nicht aber der entsprechende Ba-Niederschlag.[548])

Bei der Oxydation mit hoher Stromdichte an einer gekühlten Kupferanode in starker Alkalilauge haben Müller und Spitzer[552a]) die Bildung

eines orangegelben Körpers beobachtet. Auf elektrochemischem Wege haben sie feststellen können, daß das Kupfer dabei dreiwertig in Lösung geht. Der gelbe Körper muß deshalb, falls er ein Oxyd ist, die Formel Cu_2O_3 besitzen.

Nach Müller[552b]) entsteht dasselbe unbeständige gelbe Superoxyd bei der Einwirkung von alkalischen Lösungen von Hypochlorit und Hypobromit auf Cuprihydroxyd und metallisches Kupfer. Die Angabe von Crum wäre danach richtig, wiewohl (nach Osborne) die experimentelle Basis derselben unsicher war.

Schließlich mag erwähnt werden, daß, wenn man CuO mit KOH zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze mit Eiswasser behandelt, eine blaue Lösung entsteht, welche einen olivenbraunen Körper abscheidet. Dieser wird bald rosenrot, dann braungelb, braunrot und schließlich gelb; er enthält Peroxydsauerstoff und scheint frei von K zu sein.[547])

Cuprisulfid, CuS. Nach Brauner[553]) entsprechen die aus $CuSO_4$- oder $CuCl_2$-Lösung durch H_2S gefällten Niederschläge Gemischen von CuS, Cu_2S und S. Wenn dies auch im allgemeinen wahr sein mag, so scheinen doch Coppock[554]), Antony und Lucchesi[555]) und Pickering[556]) durch Einhaltung besonderer Maßregeln analysenreines CuS auf diese Weise erhalten zu haben. Nach Coppock verfährt man wie folgt. Eine mit HNO_3 schwach angesäuerte Lösung von $CuSO_4$ wird allmählich in eine Lösung von H_2S einfließen gelassen, der Niederschlag mit H_2S-Wasser ausgewaschen, dann mit Alkohol, CS_2, und schließlich mit Alkohol behandelt und bei 100° getrocknet. Nach Antony und Lucchesi fällt man in einer H_2S-Atmosphäre bei 0°, wäscht mit H_2S-Wasser gleichfalls in einer H_2S-Atmosphäre, trocknet schnell zwischen Filtrierpapier und schließlich im reinen N_2-Strom bei 120° bis 130°.

Erhitzt man reines elektrolytisches Cu mit konz. H_2SO_4 30 Minuten auf 180°, so bekommt man nach Pickering[556]) ein Gemisch von CuS und S, welches jedoch frei von Cu_2S ist. Der Schwefel läßt sich durch kurzes Erhitzen im schnellen H_2-Strom bei 160° entfernen.

Nach Spring[432]) wird CuS zusammen mit Cu_2S durch Zusammenpressen von Cu und S erhalten. Einer Angabe von Hittorf[433]) zufolge soll man CuS aus Cu_2S durch Erhitzen mit Schwefelblumen bis unter den Siedepunkt des Schwefels erhalten. Auch soll man CuS durch Erwärmen von Cu-Pulver mit überschüssigem S bei niedriger Temperatur erhalten. Wie vorher bei Cu_2S (vergl. S. 585) gesagt, ist man wegen Unkenntnis der verschiedenen Gleichgewichte zwischen CuS, Cu_2S, Cu und S, über die Stabilitätsbereiche und die stabilen Darstellungsweisen der Kupfersulfide noch im unklaren. Das amorphe CuS hat eine dunkelgrüne Farbe. Im stark gepreßten Zustande sieht es dunkelblau aus. Durch Erhitzen im Vakuum wird es schwarz und besteht dann aus mikroskopisch kleinen schwarzen glänzenden Kristallen.[557]) Vergl. hierzu die Angaben über kolloides CuS in dem Abschnitt „Kolloidchemie des Kupfers" S. 660.

Kristallisiertes CuS entsteht auch bei der Einwirkung von NH_4CNS auf $CuSO_4$ bei Temperaturen über 180°.[558]) Im geschlossenen Rohr mit farblosem Schwefelammonium auf 150°—200° erhitzt verwandelt sich amorphes CuS zum kleinen Teil in glänzende, violette, hexagonale Blättchen.[559])

Das natürlich vorkommende Sulfid, Kovellin, kristallisiert im hexagonalen System; Härtegrad 1,5—2, Dichte 4,59—4,64.[560]) Nach Clarke („Constants

of Nature") besitzt CuS die Dichte 3,8—4,16. Bei gewöhnlicher Temperatur ist CuS ein guter Leiter der Elektrizität[433]); es besitzt wahrscheinlich metallische Leitfähigkeit. Ein säurelösliches elektrolytisch gewonnenes Kupfersulfid beschreibt Rieder[753]).

Hinsichtlich der Überführung von CuS in Cu_2S durch Erhitzen in Wasserstoff oder Kohlensäure sei auf die Arbeit von Pickering[556]) hingewiesen.

CuS ist merklich löslich in Natriumpolysulfidlösungen. Dabei soll sich in der Lösung das Salz $NaCuS_4$ (d. h. Komplexionen $(CuS_4)'$) bilden.[561, 260]) In Schwefelammonium ist CuS nicht unbeträchtlich löslich, in Schwefelkalium und Schwefelnatrium fast ganz unlöslich. Heiße verdünnte HNO_3 löst es leicht, kochende verdünnte H_2SO_4 kaum (Unterschied von CdS). KCN-Lösung löst CuS auf, unter Bildung von komplexen Cuprocyanionen und entsprechendem Komplexsalz. Natrium- und Ammoniumsulfosalze von As, Sb, Sn usw. sollen CuS merklich lösen.[562])

Die Bildungswärme von CuS aus Cu und S ist nicht sicher bekannt (vergl. jedoch S. 575, 576).

Über die Löslichkeit von CuS vergl. S. 540. Nach der neueren Untersuchung von Knox[562a]) beträgt das Löslichkeitsprodukt von CuS bei 25° $1{,}2 \cdot 10^{-42}$.

Polysulfide. CuS_3. Durch Zusammenschmelzen von $CuSO_4$, Na_2CO_3 und S, Auflösung der Schmelze in kaltem Wasser und Zersetzen des Filtrats mit überschüssiger verdünnter HCl hat Rössing[563]) einen orangeroten Niederschlag erhalten, welcher, von beigemengtem Schwefel befreit, eine der Formel CuS_3 entsprechende mittlere Zusammensetzung besaß. Die Analysenresultate waren jedoch schwankend.

Cu_2S_3. Aus CuS_3 durch Erhitzen mit CS_2 erhalten.[563]) Amorpher, dunkelbrauner Stoff.

Cu_2S_5. Durch Fällung einer Cupriacetatlösung bei 0° mit einer Lösung von Calciumpolysulfid, Ausziehen des erhaltenen Niederschlags mit Alkohol und CS_2 und Trocknen über H_2SO_4 bei niedriger Temperatur hat Bodroux[564]) einen rotbraunen Stoff von der Zusammensetzung Cu_2S_5 erhalten. Durch Erwärmen oder auch bei Zimmertemperatur nach einigen Tagen tritt Zersetzung in $Cu_2S + S$ ein.

Zurzeit darf man wohl keine der angegebenen Persulfidformeln als sichergestellten chemischen Individuen entsprechend ansehen. Es existieren jedoch wohlcharakterisierte Salze des Komplexions (CuS_4)[260, 565]) (vergl. S. 546, 558).

Daß bei der Einwirkung von Alkalisulfidlösung auf metallisches Kupfer Cu-Ion nur in äußerst geringer Konzentration bleibt (Schwerlöslichkeit oder Komplexbildung), ergibt sich daraus, daß Wasserstoff von atmosphärischem Drucke entwickelt wird.[566])

Cupriselenid, CuSe. Durch Einleiten von H_2Se in eine Cuprisalzlösung hat Berzelius einen Niederschlag von Cupriselenid erhalten. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn Se-Dämpfe über metallisches Cu geleitet werden.[567]) Farbe: grünlichschwarz. Dichte 6,66.

Cupritellurid, CuTe, wird erhalten durch Einwirkung von Te-Pulver auf eine SO_2-haltige Lösung von Cupriacetat.[568]) Durch Einwirkung von Te-Pulver auf eine heiße Cupriacetatlösung soll Cu_2Te_3 (?) gebildet werden.

Die Entstehungs- und Existenzbedingungen sowohl von CuSe wie CuTe bedürfen weiterer Untersuchung. Vergl. das bei Cuprotellurid Gesagte (S. 586).

Cuprinitrid. Bekannt ist nur das Cuprisalz des Azoimids, $Cu(N_3)_2$, welches aus $CuSO_4$ und NaN_3 oder aus Cu und HN_3 erhalten wird.[569] Dieser Stoff besitzt eine tiefrotbraune Farbe und ist äußerst explosiv.

Cupriphosphid, Cu_3P_2. Erhalten von Rose[448]) durch Überleiten von PH_3 über erhitztes $CuCl_2$. Farbe: schwarz. Durch Einwirkung von PH_3 auf $CuSO_4$-Lösung hat Rose[448, 570]) einen schwarzen Niederschlag erhalten, welcher in verschiedenen Präparaten 75,76, 76,93 und 79,84 Proz. Cu enthielt. Da er auch P enthielt, wurde er von Rose für Cu_3P_2 (Cu = 75,16 Proz.) angesehen. Nach Rubenovitch[571]), welcher die Reaktion und das nachherige Auswaschen im Vakuum ausgeführt hat, besitzt aber der schwarze Körper die Formel $Cu_5P_2 \cdot H_2O$. Auf 80—150° erhitzt verliert er sein Wasser und wird rötlichbraun.

Cu_5P_2. Erhalten von Granger[572]) durch Einwirkung von PF_3 auf Cu bei heller Rotglut. Rubenovitch[573]) hat dieselbe Verbindung durch Einwirkung von PH_3 auf CuO, Cuprihydroxyd oder basisches Cupricarbonat erhalten. Sie stellt einen grauen Körper dar.

CuP_2. Erhalten von Granger[572, 574]) durch Überleiten von mit PCl_3- oder PBr_3-Dampf gesättigtem CO_2 über schwach erhitztes Cu oder durch Einwirkung von P-Dampf auf $CuCl_2$.

Wie alle diese Phosphide aufzufassen sind, und insbesondere ob alle die angegebenen Formeln bestimmten chemischen Individuen entsprechen, darüber läßt sich zurzeit kein sicheres Urteil fällen. Es sei hier auch auf das bei Cuprophosphid Gesagte (S. 587) hingewiesen.

Verbindungen von Cuprikupfer mit As und Sb. Vergl. den Abschnitt über „Legierungen" in diesem Handbuche.

Cupricarbid. Durch die Einwirkung von C_2H_2 auf ammoniakalische Cuprisalzlösungen oder auf neutrale oder schwach saure Lösungen der Cuprisalze schwacher Säuren, wird das Kupfer quantitativ in der Form eines flockigen schwarzen Niederschlags abgeschieden. Aus diesem wird das Cu leicht durch verdünnte HCl aufgelöst, wobei verhältnismäßig wenig C_2H_2 entwickelt wird. Statt dessen entsteht ein schwarzer humusartiger Körper. Der ursprüngliche schwarze Niederschlag absorbiert Sauerstoff leicht und muß im Vakuum getrocknet werden. Er explodiert bei 70°—80°. Das Atomverhältnis C : Cu ist darin ungefähr gleich 2, jedoch scheint er von verwickelter Zusammensetzung zu sein.[575])

Cuprisilicid. Es ist sehr zweifelhaft, ob das früher von Vigouroux[576]) sowie von de Chalmot[577]) erhaltene Cu_2Si ein wirkliches chemisches Individuum ist. Es sei hier auf das bei Cuprosilicid Gesagte (S. 588) hingewiesen.

Cuprisilicofluorid. Durch Neutralisation von H_2SiF_6-Lösung mit Cuprihydroxyd oder -carbonat, sowie durch doppelte Umsetzung zwischen $CuSO_4$ und $BaSiF_6$ erhält man Lösungen, welche bei niedriger Temperatur (10°—22°) das Salz $CuSiF_6 \cdot 6H_2O$ ausscheiden.[578]) Es kristallisiert in blauen Rhomboedern und Säulen. Dichte: $d_{18^\circ}^{18^\circ} = 2{,}158$. Bei 17° enthält die gesättigte Lösung einen Teil Salz auf 0,428 Teile Wasser. Bei höheren Temperaturen (etwa 50°) erhält man durch Kristallisation das niedrigere Hydrat $CuSiF_6 \cdot 4H_2O$.[579]) Es kristallisiert monoklin. Über Mischkristalle von $CuSiF_6 \cdot H_2O$ und $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$ vergl. Gossner[579a]).

Cuprichlorat ist darstellbar durch Auflösen von Cuprihydroxyd oder -carbonat in $HClO_3$ oder durch Umsetzung zwischen $CuSO_4$ und $Ba(ClO_3)_2$ und Verdunstenlassen der Lösung. Nach Wächter[580] und Bourgeois[581] soll ein Hexahydrat, $Cu(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$ mit dem Schmelzpunkte 65° existieren. Diese Angabe scheint jedoch nach den Löslichkeitsmessungen von Meußer[582] unrichtig zu sein, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Temperatur	Bodenkörper	Konz. der Lösung g $Cu(ClO_3)_2$ in 100 g H_2O
—12°	Eis	43,9
—25°	"	64,3
—31°	$Cu(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$	120
0°	"	147
20°	"	166
40°	"	188
60°	"	227

Bei der Schmelztemperatur des Tetrahydrats (etwa 73°) tritt Zersetzung ein, so daß die Bildung eines niedrigeren Hydrats nicht beobachtet werden konnte. Für die Bildungswärme in verdünnter Lösung gilt nach Berthelot[583]
$Cu + 2Cl + 6O + aq = Cu(ClO_3)_2 \cdot aq + 28600$ cal.

Über Cupriperchlorat vergl. Serullas.[584]

Cupribromat. Durch Auflösung von Cupricarbonat in $HBrO_3$-Lösung und Verdunstenlassen der Lösung hat Rammelsberg[585] das Hexahydrat $Cu(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ erhalten. Dichte 2,583.[586]

Cuprijodat wird erhalten durch Auflösen von Cuprihydroxyd oder -carbonat in HJO_3-Lösung. Nach Millon[587] existiert ein Hydrat $3Cu(JO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Rammelsberg[588] erhielt das Salz $Cu(JO_3)_2 \cdot H_2O$. Über die Darstellung der kristallisierten Salze $Cu(JO_3)_2$ und $Cu(JO_3)_2 \cdot H_2O$ vergl. Ditte[588a], sowie Granger und de Schulten[588b]. Die Letztgenannten haben auch das basische Salz $Cu(JO_3)_2 \cdot Cu(OH)_2$ erhalten.

Cupriperjodat. Es sollen verschiedene basische Perjodate[589] existieren, deren angebliche Formeln hier nur angeführt werden können:

$$2CuO \cdot J_2O_7 \cdot 6H_2O; \quad 4CuO \cdot J_2O_7 \cdot 7H_2O; \quad 4CuO \cdot J_2O_7 \cdot H_2O; \quad 5CuO \cdot J_2O_7 \cdot 5H_2O.$$

Sie entstehen durch Auflösung von Cuprihydroxyd oder -carbonat in HJO_4-Lösung oder durch Wechselwirkung zwischen normalem $NaJO_4$ und Cuprisalzlösungen.

Cuprisulfit. Durch die Einwirkung von Na_2SO_3 auf $CuSO_4$-Lösungen erhält man grüne Niederschläge, welche wechselnde Zusammensetzung besitzen und „basische" Salze enthalten. Die Filtrate scheiden beim Erwärmen das rote Chevreulsche Salz[461, 462] aus, welches auch erhalten wird, wenn man zur Lösung eines Cuprisalzes zuerst H_2SO_3-Lösung und dann Na_2SO_3 hinzufügt und erwärmt.[590]

Durch die Einwirkung von Cuprihydroxyd auf eine gesättigte absolut-alkoholische Lösung von SO_2 soll das basische Salz $CuSO_3 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (?) gebildet werden.[591]

Das feste Cuprisulfit ist aller Wahrscheinlichkeit nach instabil in bezug auf das rote Cupricuprosulfit von Chevreul (s. S. 588). Beim Vorhandensein einer flüssigen, insbesondere einer wäßrigen Phase muß die Umwandlung

früher oder später eintreten. Die Sache liegt ganz ähnlich wie beim Jodid, Cyanid, Sulfocyanid, Thiosulfat usw. Das schwach elektroaffine Cuprikation oxydiert das Anion, wobei Cuprokationen gebildet werden. Diese noch schwächeren Kationen verbinden sich dann in hohem Maße mit den Anionen zu Komplexanionen. Was sich aus der Lösung abscheidet, hängt natürlich ganz und gar von der Löslichkeit ab. Ist das einfache Cuprosalz sehr wenig löslich, so wird es sich ausscheiden (Fall von Cuprojodid). Ist dies nicht der Fall, so können feste Salze entstehen, welche das Cuprikation und als Anion das komplexe Cuproanion enthalten (Fall von Cyanid, Sulfit). Wegen einer näheren Besprechung dieser und ähnlicher Verhältnisse vergl. S. 519.

Cuprisulfat wird am leichtesten dargestellt, indem man eine mäßig verdünnte H_2SO_4-Lösung in der Wärme mit überschüssigem Cuprioxyd oder -carbonat digeriert. Die Lösung wird dann abfiltriert und zur Kristallisation eingedampft, wobei das tiefblaue $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sich ausscheidet. Aus Cu erhält man es am besten durch Auflösen des Metalls in HNO_3-Lösung und Abrauchen mit Schwefelsäure, wobei die Salpetersäure ausgetrieben wird. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, die Lösung mit CuO erhitzt, abfiltriert und zur Kristallisation eingedampft. Bei Luftzutritt wird Cu von verdünnter H_2SO_4-Lösung gelöst, worauf eine Methode zur $CuSO_4$-Darstellung im großen beruht.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kristallisiert in lasurblauen, triklinen Kristallen, welche durch Dehydratation stufenweise in die niederen Hydrate $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot H_2O$ und das wasserfreie Salz übergehen. Die niedrigen Hydrate besitzen eine blaßblaue Farbe, welche desto blasser ist, je weniger Wassermolekeln sie enthalten. Das wasserfreie Salz ist weiß. Die Dichten und Molekularvolumina dieser Salze bei Zimmertemperatur sind wie folgt[592]):

	Dichte	Molekularvolumen
$CuSO_4 . 5H_2O$	2,282	109,1
$CuSO_4 . 3H_2O$	2,663	80,0
$CuSO_4 . H_2O$	3,289	54,3
$CuSO_4$	3,605	44,4

Die spezifischen Wärmen[593]) sind:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,285 (16°—47°),
$CuSO_4 \cdot H_2O$	0,202,
$CuSO_4$	0,184 (23°—100°).

Bildungswärmen:

$$Cu + S + 4O = CuSO_4 + 182600 \text{ cal (Thomsen)},$$
$$Cu + S + 4O = CuSO_4 + 181700 \text{ cal (Berthelot)},$$
$$Cu + O_2 + SO_2 = CuSO_4 + 111490 \text{ cal (Thomsen)}.$$

Lösungswärmen (400 Mole Wasser auf 1 Mol Salz):

$CuSO_4$	+ 15800 cal	(Thomsen).
$CuSO_4 \cdot H_2O$	+ 9330 cal	
$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	+ 2810 cal	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	— 2750 cal	

Hydratationswärmen. Aus den vorigen Zahlen ergeben sich die Gleichungen:

$$CuSO_{4\,fest} + H_2O_{flüssig} = CuSO_4 \cdot H_2O_{fest} + 6470 \text{ cal},$$
$$CuSO_{4\,fest} + 3\,H_2O_{flüssig} = CuSO_4 \cdot 3\,H_2O_{fest} + 12990 \text{ cal},$$
$$CuSO_{4\,fest} + 5\,H_2O_{flüssig} = CuSO_4 \cdot 5\,H_2O_{fest} + 18550 \text{ cal}.$$

Über die Änderung der Lösungswärmen von $CuSO_4$ und $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ mit der Temperatur vergl. Pickering[594]).

Verdünnungswärmen (Thomsen).

Zusammensetzung (Mole H_2O auf 1 Mol $CuSO_4$) der ursprünglichen Lösung	verdünnten Lösung	Wärmeentwicklung
60	100	41 cal
60	200	116 cal

Nach Arrhenius[595]) ist die elektrolytische Dissoziationswärme von $CuSO_4$ in $^1/_{10}$-äquiv. Lösung bei 35° 1566 cal (d. h. beim Zerfall in Ionen werden 1566 cal entwickelt).

Dielektrizitätskonstante von $CuSO_4$. Bei einer Schwingung von der annähernden Wellenlänge 1200 cm hat nach Thwing[537]) die Dielektrizitätskonstante den Wert 5,46.

Dampfdrucke der Hydrate. Die Resultate von Lescoeur[596]) beweisen die Existenz der Hydrate $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$, $CuSO_4 \cdot H_2O$ und die Nichtexistenz von Hydraten wie $CuSO_4 \cdot 4\,H_2O$, $CuSO_4 \cdot 2\,H_2O$. Die Dissoziationsdrucke für 45° und 78° finden sich in der folgenden Tabelle. Die Formeln geben die durchschnittliche Zusammensetzung der Salzgemische an.

Temperatur 45°.

Zusammensetzung	Druck in mm Hg
$CuSO_4$ 4,85 H_2O	30
„ 4,64 „	30
„ 3,87 „	30
„ 2,37 „	18
„ 1,06 „	15
„ 0,98 „	< 1

Temperatur 78°.

Zusammensetzung	Druck in mm Hg
$CuSO_4$ 4,13 H_2O	234
„ 3,71 „	238
„ 3,41 „	232
„ 2,61 „	142
„ 2,10 „	145
„ 1,75 „	148
„ 1,00 „	< 10

Die konstanten Drucke entsprechen ersichtlich den univarianten Systemen 5 + 3 + Dampf, 3 + 1 + Dampf, 1 + 0 + Dampf (wo die Zahlen Mole Wasser auf 1 Mol $CuSO_4$ im festen Hydrat bedeuten). Bei konstanter Temperatur müssen diese Systeme konstante Wasserdampfdrucke besitzen.

Diese Resultate in bezug auf die Existenz von Hydraten haben Andreae[597]) und Müller-Erzbach[598]) bestätigt.

Die abgerundeten Zahlen (nach Lescoeur) für die drei Salzsysteme bei verschiedenen Temperaturen finden sich in der folgenden Tabelle.

Dampfdrucke in mm Hg.

Temperatur	5+3	3+1	1+0
10	2,8		
15	4		
20	6		
25	8,5		
30	12,5	5	
35	17	7,5	
40	23	11	
60	72	45	
80	263	168	
100	688	525	
163			11
186,5			44
205			143

Für das System $CuSO_4 \cdot 5H_2O + CuSO_4 \cdot 3H_2O$ hat Frowein[599]) die folgenden, wohl genaueren Zahlen erhalten:

Temp.:	13,95	20,46	26,30	30,20	34,75	39,55	39,70°
p (mm Hg):	2,993	5,056	8,074	10,897	15,307	21,452	21,726

Daraus berechnet sich nach der Formel $Q = \frac{2T_1T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ im Mittel der Wert $Q = 3340$ cal, wo Q = Wärmeentwicklung bei der Aufnahme von 18 g flüssigen Wassers durch das niedrigere Hydrat und λ = Dampfdruck des Salzgemisches, dividiert durch denjenigen des reinen Wassers bei derselben Temperatur. Nach den oben angegebenen Hydratationswärmen wäre aber $CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$ (flüssig) $= CuSO_4 \cdot 5H_2O + 5560$ cal und daher $Q = 2780$.

Doch gibt Thomsen für die Lösungswärme des „Hydrats" $CuSO_4 \cdot 4H_2O$ den Wert 630 cal an; sieht man dies als ein Gemisch von

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O + CuSO_4 \cdot 3H_2O$$

in äquimolaren Mengen an, dann berechnet sich

$$\frac{CuSO_4 \cdot 5H_2O + CuSO_4 \cdot 3H_2O}{2} + H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O + 3380 \text{ cal}$$

in bester Übereinstimmung mit der Froweinschen Rechnung, jedoch in schlechter Übereinstimmung mit der vorigen Berechnung der betreffenden Hydratationswärme. Die Thomsenschen Zahlen lassen sich (wenn richtig) durch die Annahme der Existenz eines Hydrats $CuSO_4 \cdot 4H_2O$ erklären, womit auch das Resultat von Frowein übereinstimmen würde. Doch scheint diese Annahme nach den Resultaten von Lescoeur, Andreae und Müller-Erzbach unmöglich zu sein. Vielleicht waren die Thomsenschen partiell dehydratisierten Salzgemische keine Gleichgewichtssysteme.

Löslichkeit in Wasser. Die folgende Tabelle enthält die von Meyerhoffer[600]) zusammengestellten Werte der Löslichkeit von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Temperatur	Bodenkörper	g-$CuSO_4$ auf 100 g Wasser	Beobachter
—1,6	Eis + $CuSO_4 \cdot 5$ aq	13,5	de Coppet[601])
0	$CuSO_4 \cdot 5$ aq	14,9	Engel[602])
15	„	19,3	Cohen[603])
25	„	22,3	Trevor[604])
30	„	25,5	Mulder[605])
40	„	29,5	
50	„	33,6	
60	„	39,0	
70	„	45,7	
80	„	53,5	
90	„	62,7	
100	„	73,5	
104	„	78,0 (Kochpunkt)	

Über andere Löslichkeitstabellen vergl. Étard[606]), Patrick und Aubert[606a]), Poggiale[607]), Brandes und Firnhaber[608]) und Tobler[609]). Es haben auch Cohen, Chattaway und Tombrock[609a]) neulich genaue Messungen im Gebiet 0°—25° ausgeführt. Nach Étard besteht die Löslichkeitskurve (bezogen auf g $CuSO_4$ pro 100 g Lösung) aus drei geraden Linien, welche den folgenden Temperaturgrenzen entsprechen: 0° bis 53°, 53° bis 106°, über 106°. Der Knick bei 53° entspricht wahrscheinlich einem polymorphen Umwandlungspunkt des Hydrats $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Aus elektrischen Messungen hat Cohen[610]) auf die Existenz eines solchen Umwandlungspunktes bei 56° geschlossen. Bei 106° findet nach Étard die Umwandlung $CuSO_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow CuSO_4 \cdot 3H_2O$ + gesätt. Lösung statt. Über 120° scheidet sich nach Tilden[611]) und Shenstone ein basisches Salz aus. Nach den Messungen von de Coppet[612]) ergeben sich die folgenden Werte für die Eiskurve:

Temperatur	Bodenkörper	g $CuSO_4$ auf 100 g Wasser
—1°	Eis	9½
—2°	„	17
—3,9°	„	27,1

Nach den Löslichkeitsmessungen von Dietz, Funk, v. Wrochem und Mylius[613]) existieren bei niedriger Temperatur die Hydrate $CuSO_4 \cdot 6H_2O$ und $CuSO_4 \cdot 9H_2O$. Der Umwandlungspunkt

$$CuSO_4 \cdot 9H_2O \longrightarrow CuSO_4 \cdot 6H_2O + \text{gesätt. Lösung}$$

liegt bei etwa —20,3°.

Über die Löslichkeit von Cuprisulfat in H_2SO_4-Lösungen bei 0° liegen Messungen von Engel[614]) vor.

Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ist, wie die anderen Vitriole, auffallend löslich in CH_3OH. Die folgende Tabelle enthält die von Lobry de Bruyn[483]) erhaltenen Werte der Löslichkeit:

Proz. CH_3OH im Lösungsmittel	Temperatur	g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ auf 100 g des Lösungsmittels
100	18°	15,6
100	15°	14,7
100	3°—4°	13,4
90,5	18°—19°	0,93
50	18°—19°	0,40

Außer der letzterwähnten sind alle diese Lösungen übersättigt in bezug auf $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, welches sich dann später ausscheidet. Reiner mit $CuSO_4$ gesättigter CH_3OH enthält bei 18° 1,05 g Salz auf 100 g Lösungsmittel. Diese Lösung ist jedoch übersättigt in bezug auf das Alkoholat

$$CuSO_4 \cdot 2CH_3OH.$$ [483, 614a]

Durch die Einwirkung von überschüssigem CH_3OH auf $CuSO_4$ bei Zimmertemperatur, oder auf $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ bei Siedetemperatur, meint Auger[614b]) das grüne kristallinische basische Salz $3CuSO_4 \cdot CuO \cdot 4CH_3OH$ erhalten zu haben.

Reiner mit $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ gesättigter C_2H_5OH enthält bei 3° 1,1 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ auf 100 g Alkohol.[483]) In wäßrigem Äthylalkohol sind bei 15° die Löslichkeiten wie folgt[615]):

Proz. C_2H_5OH	g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ auf 100 g des Lösungsmittels
10	15,3
20	3,2
40	0,25

$CuSO_4$ löst sich in Glyzerin mit smaragdgrüner Farbe.[616]) Eine Lösung von $CuSO_4$ im Chinolin leitet die Elektrizität.[617])

Dichte von wäßrigen $CuSO_4$-Lösungen.

a) Nach Charpy[501]):

g $CuSO_4$ auf 100 g Lösung	2,65	5,22	7,55	9,82	11,93
d_0^0	1,0290	1,0578	1,0833	1,1108	1,1371

b) Nach Holland[499]):

g $CuSO_4$ auf 100 g Lösung	1,40	10,30	19,78	29,24	36,51
d_4^{18}	1,0111	1,0996	1,2057	1,3276	1,4328

c) Nach Wagner[502]):

Normalität	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$
$d_{25°}^{25°}$	1,0790	1,0402	1,0205	1,0103	1,0050

Vergl. auch Schiff[618]), Gerlach[619]), Kohlrausch[620]), Favre und Valson[477]), Mac Gregor[621]) und Nicol[622]).

Über innere Reibung von $CuSO_4$-Lösungen vergl. Arrhenius[623]) und Wagner[502]).

Elektrische Leitfähigkeit von $CuSO_4$-Lösungen.

Die folgende Tabelle enthält die von Whetham[625]) sowie Kohlrausch und Grüneisen[624]) bestimmten Äquivalent-Leitfähigkeiten Λ wäßriger $CuSO_4$-Lösungen bei 0° und 18°.

g Äquiv. pro 1000 g Lösung	$\Lambda_{0°}$	$\Lambda_{18°}$
0,00001	69,6	—
0,00002	69,2	—
0,00005	68,4	—
0,0001	67,4	109,9
0,0002	66,0	107,9
0,0005	63,3	103,6
0,001	60,2	98,6
0,002	56,3	91,9
0,005	50,0	81,0

g Äquiv. pro 1000 g Lösung	$\Lambda_{0°}$	$\Lambda_{18°}$
0,01	44,5	71,7
0,02	38,8	62,4
0,03	35,7	—
0,05	32,6	51,2
0,1	28,2	43,8
0,2	24,3	37,7
0,4	20,5	—
0,5	19,2	—
1,0	16,0	25,8
1,2	15,2	—
1,5	14,5	—
2,0	13,5	20,1

Vergl. auch Archibald[250]), der bei 18° nahe übereinstimmende Werte erhalten hat.

In der nachstehenden Tabelle (nach Kohlrausch) befinden sich auch spezifische Leitfähigkeiten ($\varkappa$), Temperaturkoeffizienten, Dichten und Prozentgehalte.[626])

g $CuSO_4$ auf 100 g Lösung	g Äquiv. pro Liter	d_4^{18}	$10^4 \varkappa_{18}$	$\Lambda_{18°}$	$\frac{1}{\varkappa_{18°}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22°}$
2,5	0,321	1,0246	109	34,0	0,0213
5	0,658	1,0531	189	28,7	0,0216
10	1,387	1,1073	320	23,1	0,0218
15	2,194	1,1675	421	19,19	0,0231
17,5	2,631	1,2003	458	17,41	0,0236

Nach den Versuchen von Sack[627]) haben Kohlrausch und Holborn[628]) die Temperaturkoeffizienten der spezifischen Leitfähigkeiten einiger $CuSO_4$-Lösungen berechnet. Die Zahlen der untenstehenden Tabelle bedeuten Werte von $\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{1/2(18+t)} \cdot 10^4$, wobei die Differentialquotienten $\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{1/2(18+t)}$ bei der mittleren Temperatur von $1/2(18+t)$ gleich den beobachteten Werten der $\frac{\varkappa_t - \varkappa_{18}}{t - 18}$ gesetzt worden sind. P heißt Prozentgehalt an $CuSO_4$.

$\frac{18+t^0}{2}$	P = 0,321 $\varkappa_{18} = 0{,}00210$	P = 0,5 $\varkappa_{18} = 0{,}00281$	P = 0,642 $\varkappa_{18} = 0{,}00347$
24	213	215	210
29	213	212	207
34	208	207	202
39	200	197	191
44	189	184	176
49	169	166	162
54	152	147	143
56,5	143	138	135
59	134	129	126
64	115	111	110
69	97	—	—

Arrhenius[629]) gibt die folgenden Werte für $\frac{1}{\varkappa_{18}} \cdot \frac{\varkappa_{52} - \varkappa_{18}}{34}$, welche als

die Werte von C in der linearen Formel $\varkappa_t = \varkappa_{18}\{1 + C(t - 18)\}$ im Temperaturgebiet 18^0—52^0 angesehen werden dürfen:

Konz. (g Äquiv./Liter)	$\frac{1}{\varkappa_{18}} \cdot \frac{\varkappa_{52} - \varkappa_{18}}{34} \cdot 10^4$
0,001	256
0,01	226
0,1	198
0,5	198

Für genauere Messungen hat Kohlrausch die quadratische Formel $\varkappa_t = \varkappa_{18}[1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2]$ benutzt. Für verdünnte $CuSO_4$-Lösungen (etwa 0,0001 bis 0,01 oder vielleicht 0,05-äquivalentnormal) hat α den Wert 0,0232 (aus Messungen im Gebiet 10^0—26^0 bestimmt), während β sich annähernd aus der Beziehung: $\beta = 0{,}0163\ (\alpha - 0{,}0174)$ berechnen läßt.[630])

Überführungszahlen.

Die folgende Tabelle enthält die von Kohlrausch und Holborn im Jahre 1898 zusammengestellten Werte von u_k, der Überführungszahl von Cu in wäßrigen $CuSO_4$-Lösungen.[628]) Sie sind den Messungen von Hittorf, Kuschel, Löb und Nernst, Kirmis, Bein, Hopfgartner und Kümmell entnommen. Die Werte beziehen sich auf mittlere Zimmertemperatur.

Konz. (g Äquiv./Liter):	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0
u_k:	0,38	0,374	0,368	0,357	0,332	0,304	0,286	0,280

Die seitdem von Jahn und Metelka[632]) bei Zimmertemperatur sorgfältig bestimmten Werte finden sich in der folgenden Tabelle.

Liter/Mol:	4,08	7,93	12,20	16,00	24,01	32,00	47,69	65,44	78,66	94,51
u_k:	0,328	0,328	0,366	0,373	0,374	0,376	0,375	0,375	0,375	0,375

Nach den Messungen von Campetti[633]) nimmt der Wert von u_k mit der Temperatur zu, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist:

Temp.	15^0	47^0
1,93 Proz. $CuSO_4$: u_k	0,364	0,388

Temp.	7^0	18^0	48^0
4,73 Proz. $CuSO_4$: u_k	0,342	0,349	0,372

Vergl. auch Bein[506]).

Für eine Lösung von $CuSO_4$ in Methylalkohol, enthaltend 1 Mol auf 5,95 Liter, ist der Wert von u_k bei Zimmertemperatur 0,356.[507])

Zustand der wäßrigen Lösung.

Die elektrolytische Dissoziation und die Hydratation wäßriger $CuSO_4$-Lösungen sind oben an der Hand der Messungen von Arrhenius und von Jones und Getman erörtert worden (S. 492 u. 496). Die nachfolgende Tabelle enthält die von Pickering[634]) beobachteten und die aus der Leitfähigkeit berechneten Gefrierpunktserniedrigungen:

Konz. Mol $CuSO_4$/Liter	Gefrierpunktserniedrigung		i (aus Gef.-Punkt)
	Beobachtet	Ber. aus der Leitf.	
0,0003	0,0009°	0,0010°	1,932
0,0011	0,0041	0,0038	1,780
0,0028	0,0090	0,0089	1,681
0,0067	0,0200	0,0200	1,578
0,0176	0,0475	0,0491	1,472
0,0341	0,0866	0,0910	1,413
0,0553	0,1337	0,1441	1,379
0,1010	0,2203	0,2541	1,332
0,1658	0,3344	0,4051	1,293
0,2333	0,4540	0,5589	1,268
0,3468	0,6410	0,8127	1,240
0,4081	0,7422	0,9491	1,231
0,5290	0,9409	1,2169	1,217
0,6236	1,1071	1,4269	1,211
0,7453	1,3258	1,6980	1,206

Es besteht eine leidliche Übereinstimmung nur bis zur Konzentration von etwa 0,03 Mol/Liter.

In der folgenden Tabelle befinden sich die Resultate von Hausrath[635]), Raoult[636]) und Kahlenberg[637]):

Konz. (Mol/1000 g H_2O)	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molare Erniedrigung	Beobachter
0,000286	0,000932°	3,3°	Hausrath
0,000843	0,002657	3,15	"
0,002279	0,006914	3,03	"
0,006670	0,01859	2,79	"
0,01463	0,03791	2,59	"
0,1051	0,240	2,28	Raoult
0,2074	0,405	1,95	Kahlenberg
0,4034	0,743	1,84	"
0,8898	1,569	1,76	"

Es liegen auch Siedepunktsmessungen von Kahlenberg[638]) vor, welche in der folgenden Tabelle wiedergegeben werden:

Konz. (Mol/1000 g H_2O)	Siedepunkts-Erhöhung	Molare Erhöhung
0,210	0,091	0,43
0,489	0,189	0,39
0,999	0,374	0,37
2,026	0,874	0,43
2,478	1,192	0,481
3,583	2,283	0,637
4,619	3,768	0,816

Vergl. auch Tarugi und Bombardini[639]).

Über die Tensionsverminderung des Wassers durch gelöstes $CuSO_4$ vergl. Tammann[640]).

Über die Magnetisierungszahlen von Kupfersulfat und seiner wäßrigen vergl. Meslin[640a]).

Zustand der nichtwäßrigen Lösungen.

Im Falle von Methylalkohol sind die Leitfähigkeitswerte etwa $^1/_6$ der bei Wasser gefundenen, obwohl die Dissoziationsgrade, nach den Werten von Λ_v/Λ_∞ zu urteilen, größer als in Wasser sind. Für i liefert die Siedepunktsmethode Zahlen, welche nahe gleich oder selbst kleiner als 1 sind.[369])

Spezifische Wärme von $CuSO_4$-Lösungen.

Prozentgehalt an $CuSO_4$	Temperaturgebiet	Spezifische Wärme	Beobachter
2,2	13°—17°	0,975	Pagliani[641]
4,2	12°—14°	0,951	"
15,0	12°—15°	0,848	"
4,2	18°—53°	0,9516	Marignac[642]
5,6	18°—89°	0,941	Teudt[643]
5,6	15°—49°	0,904	"
10,5	19°—89°	0,871	"
10,5	15°—49°	0,849	"

Die folgenden Werte rühren von Vaillant[644] her:

Konz. (g-Äquiv./Liter)	Spezifische Wärme
0,7856	0,9325
1,3425	0,8893
1,6499	0,8709
2,0113	0,8478
2,3510	0,8288
2,7213	0,8094.

Ausdehnungskoeffizienten von $CuSO_4$-Lösungen.

Die Zahlen der folgenden Tabelle[645] bedeuten $\alpha \cdot 10^6$.

Prozentgehalt	0°—5°	5°—10°	10°—15°	15°—20°	20°—25°	25°—30°	30°—35°	35°—40°
3,9	56	117	173	222	271	312	353	392
14,6	212	245	281	314	350	373	403	433

Diffusionskoeffizienten von $CuSO_4$-Lösungen.

Werte von k der Gleichung: $dS = -kq\frac{dc}{dx}dt$.

g Äquiv./Liter	Temperatur	k	Beobachter
1,25	10°	0,21	Schuhmeister[508]
1,95	17°	0,23	Thovert[646]
0,95	17°	0,26	"
0,50	17°	0,29	"
0,30	17°	0,33	"
0,10	17°	0,39	"

Absolute Wärmeleitungsfähigkeit K.

Für eine $CuSO_4$-Lösung vom spez. Gew. 1,160 ist der Wert von K bei 4,4° 0,00118.[647]

Über den Einfluß des Druckes auf die Temperatur des Dichtemaximums von $CuSO_4$-Lösungen vergl. Lussana[648].

Brechungskoeffizienten wäßriger $CuSO_4$-Lösungen.

1. Nach Le Blanc[649]. Temp. 20°. D-Linie.

p (g $CuSO_4$ in 100 g Lösung)	$\frac{n - n_0}{p}$ *)
16,79	0,001958
15,05	0,001950
5,58	0,001880

*) n: Lösung; n_0: Wasser.

2. Nach Hallwachs[650]. Temp. 16,5. D-Linie.

c (g $CuSO_4$ in 100 ccm der Lösung)	$\frac{n - n_0}{c}$
1,95	0,00183
0,97	0,00186
0,49	0,00189
0,08 / 0,04 / 0,02	0,00196

Über die Hydrolyse von $CuSO_4$-Lösungen, vergl. S. 566. Nach Beobachtungen von Hensgen[754] wächst sie unter Abscheidung von $Cu(OH)_2$ mit der Zeit und Temperatur.

Basische Salze. Obwohl eine große Zahl von basischen Sulfaten beschrieben worden sind, so ist doch die chemische Individualität der meisten etwas zweifelhaft. Ziemlich wohl charakterisiert ist das von Graham[651] beschriebene und natürlich als Langit vorkommende Salz, $CuSO_4 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$, welches auch von Sabatier (vergl. S. 567) künstlich im kristallinischen Zustande erhalten worden ist. Nach Sabatier ergibt sich für die Bildungswärme dieses Salzes

$$CuSO_4 \cdot H_2O + 3Cu(OH)_2 = CuSO_4 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O + 15200 \text{ cal.}$$

Als Brochantit kommt das Salz $2CuSO_4 \cdot 5Cu(OH)_2$ natürlich vor; durch die Einwirkung von Kalkstein auf $CuSO_4$-Lösung wurde es von Becquerel[652] in warzenförmigen Kristallen erhalten. Über die Darstellung und Analyse dieses basischen Salzes vergl. auch Habermann[526, 652].

$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ scheint auch im kristallinischen Zustande dargestellt worden zu sein.[653]

Doppelsalze. Mit den Alkalimetallen ($R = K$, Rb, Cs, NH_4) bildet $CuSO_4$ wohl charakterisierte Doppelsalze von der Zusammensetzung $CuSO_4 \cdot R_2SO_4 \cdot 6H_2O$, welche in hellblauen monoklinen Kristallen auftreten, und sich leicht durch Kristallisation der gemischten Lösungen darstellen lassen. Das Kaliumcuprisulfat kommt als Cyanochroit in den Laven des Vesuvs vor. Die kristallographisch-optischen Konstanten dieser Sulfate sind von Pérot[654] und Tutton[655] studiert worden. Miteinander bilden sie isomorphe Mischkristalle.[656] Durch Erhitzen von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ mit $(NH_4)_2SO_4$ gibt Klobb[657] an, das wasserfreie Salz $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$ erhalten zu haben.

Dichten.[658]
$$K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O : d_4^{20} = 2{,}2239$$
$$Rb_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O : d_4^{20} = 2{,}5699$$
$$Cs_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O : d_4^{20} = 2{,}8540$$

Für das Salz $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ hat Thomsen die folgenden thermochemischen Daten bestimmt:

Bildungswärmen.
$$CuSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O = K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + 23000 \text{ cal,}$$
$$CuSO_4 + K_2SO_4 = K_2Cu(SO_4)_2 + 0{,}0 \text{ cal.}$$

Lösungswärmen. Bei einer Verdünnung von 600 Mol Wasser auf 1 Mol Salz:

für $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — 13600 cal
für $K_2Cu(SO_4)_2$ + 9400 cal.

Thomsen gibt die folgende Tabelle der Lösungswärmen verschiedener partiell dehydratisierter Salzgemische an:

n	Lösungswärme von $K_2Cu(SO_4)_2 . nH_2O$	Differenz
0	+ 9396	
		5294
1	+ 4102	
		5312
2	— 1210	
		3085
3	— 4295	
		2902
4	— 7197	
		3263
5	— 10460	
		3110
6	— 13570	

Danach weist die Kurve (Zusammensetzung — Lösungswärme) einen Knick bei dem Wert $n = 2$ auf, was auf die Existenz des Hydrats $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ hinzudeuten scheint.

Die kryohydratischen Punkte im Systeme $Cu — NH_4 — SO_4 — H_2O$ sind von Schreinemakers[659]) bestimmt worden. Sie entsprechen den folgenden Temperaturen:

Sättigung an $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + Eis, ohne Gegenwart von $(NH_4)_2SO_4$: —1,5°
„ „ $(NH_4)_2SO_4$ + Eis, ohne Gegenwart von $CuSO_4$: —19°
„ „ $CuSO_4 \cdot 5H_2O + (NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ + Eis: —2,6°
„ „ Doppelsalz + Eis (System aus Doppelsalz + H_2O gebaut): —1,7°

Der Punkt, welchem Sättigung an Doppelsalz, $(NH_4)_2SO_4$ und Eis entspricht, ist nicht von dem zweiterwähnten zu unterscheiden.

$CuSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Graham[660]) erhielt ein Salz dieser Formel aus einer gemischten Lösung von $CuSO_4 + NaHSO_4$, konnte jedoch aus neutralen Lösungen von $CuSO_4 + Na_2SO_4$ kein Doppelsalz erhalten. Dieses Salz kommt natürlich als Kröhnkit vor (bei Calama, in der Wüste Atacama).

Löslichkeitsbestimmungen von Gemischen aus $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ sind von Diacon[661]) und von Massol und Maldès[662]) ausgeführt worden. Wegen Nichtberücksichtigung der Doppelsalzbildung sind alle diese Bestimmungen bei Temperaturen über etwa 17° ohne Wert. Erst die eingehende Untersuchung von Koppel[253]) hat eine richtige Kenntnis der hier obwaltenden Verhältnisse verschafft.

Unter 16,7° können nur die Einzelsalze $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ und $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ aus der Lösung stabil auskristallisieren. Bei 16,7° findet Doppelsalzbildung statt, und von dieser Temperatur an kann das Doppelsalz aus der Lösung erhalten werden. Die Resultate der Koppelschen Löslichkeitsbestimmungen sind in Fig. 3 dargestellt worden, woraus die Existenzbedingungen der Einzelsalze und des Doppelsalzes ersichtlich werden. Die zwei Teile der Figur, worin die Konzentrationen (ausgedrückt in Molen wasserfreien Salzes auf 100 Mole Wasser, wobei 1 cm = 1 Mol) als Funktionen der Temperatur (2 mm = 1°) aufgetragen sind, stellen die Projektionen der eigentlichen Raummodelle auf die zwei zueinander senkrechten Koordinatenebenen dar. Die Bedeutung der verschiedenen Punkte und Kurven ist die folgende:

C. Kryohydratischer Punkt von reinem $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (— 1,2°).
CD. Sättigungskurve von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ohne Gegenwart von Cuprisulfat.
DE. Sättigungskurve von Na_2SO_4 ohne Gegenwart von Cuprisulfat.

A. Kryohydratischer Punkt von reinem $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (-2^0).
AB. Sättigungskurve von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ohne Gegenwart von Na_2SO_4.
F, F'. Kryohydratischer Punkt bei gleichzeitiger Sättigung an $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ und $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
FG, F'G'. Sättigungskurve von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + CuSO_4 5H_2O$.
G, G'. Beginn des Auftretens des Doppelsalzes. Gleichzeitige Sättigung an Doppelsalz und den beiden Einzelsalzen.
GH, G'H'. Sättigungskurve von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + Doppelsalz.

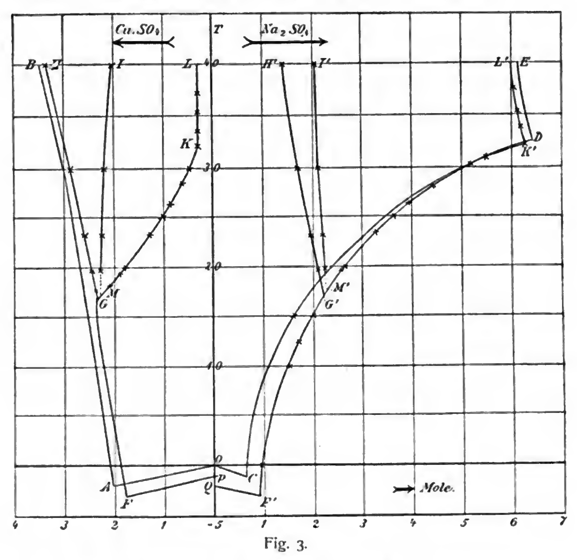


Fig. 3.

GK, G'K'. Sättigungskurve von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + Doppelsalz.
MI, M'I'. Sättigung an Doppelsalz allein.
KL, K'L'. Sättigungskurve von Na_2SO_4 + Doppelsalz.
M, M'. Endpunkt des Umwandlungsintervalls des Doppelsalzes.

Wie aus der Figur ersichtlich ist, wird die Löslichkeit von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ durch Anwesenheit von $CuSO_4$ in der Lösung erhöht. Auf diese Tatsache ist früher von Diacon[661]) und von Noyes[252]) aufmerksam gemacht worden. Die Erklärung liegt wahrscheinlich z. T. in der Bildung von Komplexionen und undissoziiertem Komplexsalz in der Lösung. Man kann ja das „Doppelsalz" als $Na_2[Cu(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$ auffassen. Es ist jedoch zu bemerken, daß sowohl die Löslichkeit von Na_2SO_4 durch $CuSO_4$, wie diejenige von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ durch Na_2SO_4 vermindert wird.

Fig. 4 zeigt die verschiedenen Isothermen, welche Transversalschnitte der Raummodelle darstellen. Der Natriumsulfatgehalt der Lösungen ist Abszisse, der Kupfergehalt Ordinate. Sie lassen die Erscheinungen bei isothermer Einengung für die Temperaturen 0°, 16,7°, 20°, 30°, 40,15° klar hervortreten. Schon bei 20° kann man, wegen der Kleinheit des Umwandlungsintervalls, das Doppelsalz ohne Ausscheidung von Einzelsalz umkristallisieren.

Isomorphe Mischkristalle. Mit den Sulfaten der Vitriolreihe bildet Cuprisulfat verschiedene Reihen von homogenen Mischkristallen, welche früher vielfach für Doppelsalze gehalten wurden. Erst den einschlägigen Arbeiten von Retgers verdankt man eine systematische Aufklärung der hier

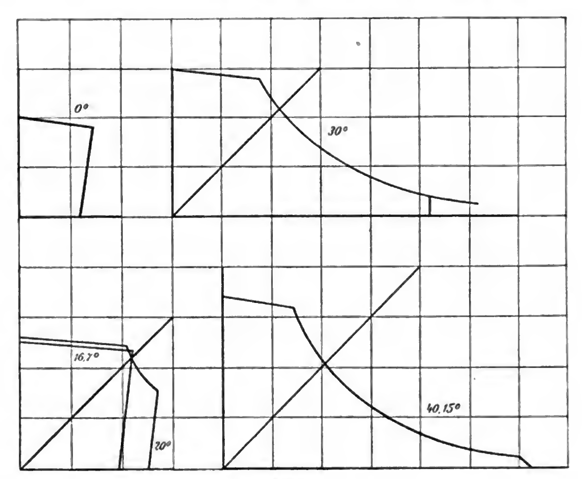


Fig. 4.

obwaltenden Verhältnisse. Unsere Kenntnis in diesem Gebiet ist seitdem durch die Arbeiten von Stortenbeker, Fock, Hollmann und Foote vielfach erweitert und vertieft worden. Obwohl nach neueren Forschungen keine Doppelsalze isoliert worden sind, so ist es doch zu weitgehend, wenn man mit Retgers annimmt, daß überhaupt keine Doppelsalze existieren können. Hat man doch bei den Racemverbindungen und den pseudoracemischen Mischkristallen gerade einen Fall gefunden, wo zwei Substanzen sich sowohl verbinden, wie miteinander mischbar sein können. Außerdem scheinen die Dampfdruckmessungen von Hollmann die Möglichkeit der Existenz von Verbindungen gezeigt zu haben.

Mischkristalle von Cupri- und Zinksulfat. Neuere Literatur bei Retgers[663]) (woselbst die älteren Beobachtungen von Mitscherlich und

Rammelsberg diskutiert sind), Stortenbeker[664]), Hollmann[665]) und Foote[666]).

Es existieren drei Arten von Mischkristallen:

Rhombische. Fast farblose Säulen mit $7H_2O$.
Monokline. Blaßblaue Pseudorhomboeder mit $7H_2O$.
Trikline. Dunkelblaue Kristalle mit $5H_2O$.

Folgende Tabelle gibt (nach Stortenbeker) die Mischungsgrenzen der drei kristallinischen Phasen, sowie die Zusammensetzung der entsprechenden flüssigen Phasen (bei 18°) wieder. Die Zahlen bedeuten Molprozente Cu, d. h. die Werte von $\frac{\text{Mole Cu}}{\text{Mole Cu} + \text{Mole Zn}} \cdot 100$.

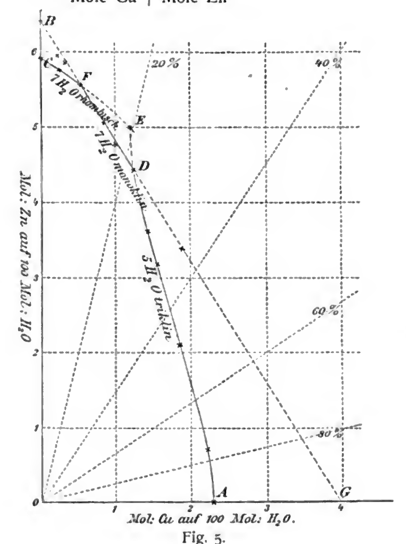


Fig. 5.

	Rhombisch	Monoklin	Triklin
Kristalle	0—1,97	14,9—31,9	82,8—100
Lösung	0—8,36	8,36—21,5	21,5—100

Es existieren danach bei 18° die folgenden (stabilen) vierphasigen invarianten Systeme:

	Molprozente		Molprozente
Trikline Phase	82,8	Monokline Phase . . .	14,90
Monokline Phase . . .	31,9	Rhombische Phase . .	1,97
Flüssige Lösung . . .	21,5	Flüssige Lösung . . .	8,36
Dampf	—	Dampf	—

(Vergl. hierzu die entsprechenden Resultate von Hollmann.[665]))

Fig. 5 stellt die Zusammensetzung der flüssigen Lösungen dar, welche bei 18° mit den drei Arten von Mischkristallen im Gleichgewicht sind.

Fig. 6 stellt die Zusammensetzung der miteinander bei 18° im Gleichgewicht befindlichen festen und flüssigen Lösungen dar.

In den Figuren bedeuten die gestrichelten Linien stabile oder metastabile Zustände.

Bei isothermer Einengung (18°) verhalten sich die Lösungen wie folgt:

1. Lösungen enthaltend 21,5—100 Molprozente Cu. Zuerst scheiden sich zinkarme trikline Mischkristalle aus. Beim weiteren Verdunsten verschwinden diese gänzlich oder teilweise, und monokline Mischkristalle treten auf. Nach Vollendung dieser Umsetzung verhält sich die Lösung wie bei 2.

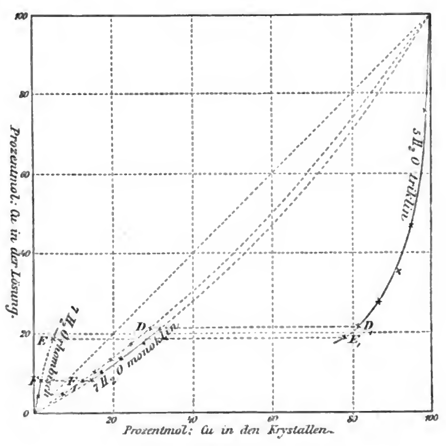


Fig. 6.

2. Lösungen enthaltend 8,4—21,5 Molprozente Cu. Zuerst scheiden sich monokline Kristalle aus, dann entstehen rhombische Kristalle. Schließlich trocknet das System zu einem Gemisch von monoklinen und rhombischen Mischkristallen aus.

3. Lösungen enthaltend 0—8,4 Molprozente Cu. Diese Lösungen liefern zuerst rhombische, später monokline Kristalle. Schließlich trocknet das System wie bei 2. aus.

Punkt F, Fig. 5, stellt den Kristallisationsendpunkt bei 18° dar.

Die Annahmen vieler älterer Autoren, wie Karsten, Vohl, Wollaston, Lefort und v. Hauer, von vermeintlichen Doppelsalzen beruhen auf Irrtümern.

Die Änderung der Zusammensetzung von Mischkristallen und Lösung mit der Temperatur bei den zwei vierphasigen Systemen ergibt sich aus der folgenden Tabelle (nach Foote[666]):

Zusammensetzung der festen Phasen.

Temp.	Triklin + Proz. $CuSO_4$ 5aq.	Monoklin Proz. $CuSO_4$ 7aq.	Monoklin + Proz. $CuSO_4$ 7aq.	Rhombisch Proz. $CuSO_4$ 7 aq.
12°	88,3	38,6	17,4	3,1
25°	79,3	28,5	13,5	2,5
35°	68,7	25,4	12,3	2,2
				$(Cu,Zn)SO_4$ 6aq. Proz. $CuSO_4$ 6aq.
40°	58,7	24,6	14,8	3,8
				$(Cu,Zn)SO_4$. 6aq.
45°	49,0			5,5

Zusammensetzung der flüssigen Phasen.
(Die Zahlen bedeuten Mole wasserfreien Salzes auf 100 Mole H_2O.)

Temp.	Lösungen im Gleichgewicht mit			
	Triklin + $CuSO_4$	Monoklin $ZnSO_4$	Monoklin + $CuSO_4$	Rhombisch $ZnSO_4$
12°	1,424	3,695	0,570	4,997
25°	1,339	4,796	0,641	5,927
35°	1,297	5,903	0,613	0,947
			Lösungen im Gleichgewicht mit Monoklin +	$(Cu, Zn) SO_4 . 6 H_2O$
40°	1,237	6,614	0,887	7,113
	Lösungen im Gleichgewicht mit Triklin +	$(Cu, Zn) SO_4 . 6 H_2O$		
45°	1,227	7,105		

Bei 40° gehen die rhombischen Mischkristalle $(Cu, Zn)SO_4 \cdot 7 H_2O$ in $(Cu, Zn)SO_4 \cdot 6 H_2O$ über. Über 45° verschwindet die monokline Phase $(Cu, Zn)SO_4 \cdot 7 H_2O$. Über Dampfdrucke der Mischkristalle von Zink- und Cuprisulfat vergl. Hollmann[665]. Auch auf die neuere Abhandlung von Hollmann[666a] über diese Mischkristalle sei hier verwiesen.

Mischkristalle von Cupri- und Ferrosulfat. Vergl. Retgers[663] (woselbst die älteren Angaben von Rammelsberg und Weltzien diskutiert werden). Es gibt nach Retgers zwei Arten von Mischkristallen:

Monokline Mischkristalle, mit den Mischungsgrenzen

$CuSO_4 \cdot 7 H_2O$	0—53,17	Gewichtsprozente
$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	100—46,83	„

Trikline Mischkristalle, mit den Mischungsgrenzen

$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	100—94,88	Gewichtsprozente
$FeSO_4 \cdot 5 H_2O$	0— 5,12	„

Folgendes ist nach Retgers die Zusammensetzung (nach Molprozenten) der zwei festen Phasen beim Vierphasensystem (Temperatur nicht angegeben):

Monokline Phase		Trikline Phase	
$CuSO_4 \cdot 7 H_2O$	52,50	$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	94,79
$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	47,50	$FeSO_4 \cdot 5 H_2O$	5,21

Die von Lefort, von Hauer und Pisani beschriebenen Doppelsalze existieren nicht.

Mischkristalle von Cupri- und Cobaltsulfat. Vergl. Retgers[663]). Ähnliche Verhältnisse wie bei $FeSO_4$ liegen hier vor. Es bilden sich monokline Kristalle, welche rot und cobaltreich sind, sowie trikline Kristalle, welche blau und cobaltarm sind. Die Doppelsalze von v. Hauer und Jannettaz existieren nicht.

Mischkristalle von Cupri- und Nickelsulfat. Vergl. Dufet[667]), Fock[656]), Retgers[663]). Es treten hier bei niedrigeren Temperaturen drei Reihen von Mischkristallen auf, nämlich rhombische mit $7H_2O$, monokline mit $7H_2O$ und trikline mit $5H_2O$. Bei Temperaturen unter 33° tritt Nickel-

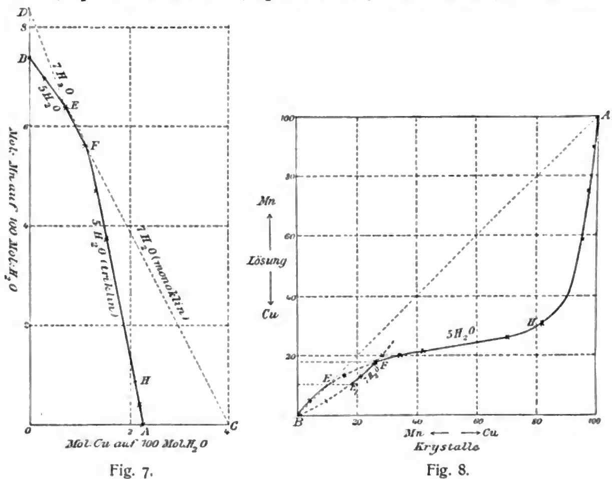


Fig. 7. Fig. 8.

sulfat als $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (rhombisch) auf, über 33° mit $6H_2O$ (tetragonal), über 60° mit $6H_2O$ (monoklin).

Gleichgewichte bei 35°.

Krist.-Form und Wassergehalt der Mischkristalle	Molprozente Cu-Salz in der flüssigen Lösung	Molprozente Cu-Salz in den Mischkristallen
Rhombisch $7H_2O$	1.57	0,35
"	7,69	2,12
Tetragonal $6H_2O$	11,66	4,77
"	16,92	6,52
"	25,03	13,88
Tetragonal $6H_2O$ } Triklin $5H_2O$ } (Vierphasenpunkt bei 35°)	27,93	{18,77 {94,91

Gleichgewichte bei 67°.

Krist.-Form und Wassergehalt der Mischkristalle	Molprozente Cu-Salz in der flüssigen Lösung	Molprozente Cu-Salz in den Mischkristallen
Monoklin $6H_2O$	2,65	0,93
"	8,31	2,86
"	13,55	3,92
"	16,39	6,66
Monoklin $6H_2O$ } Triklin $5H_2O$ }	24,46	22,32

Mischkristalle von Cupri- und Manganosulfat. Vergl. Retgers[668]), Hollmann[665, 669]), Stortenbeker[670]). Bei relativ niedriger Temperatur (etwa 10°—12°) treten außer den triklinen Kristallen mit $5H_2O$ die monoklinen mit $7H_2O$ in einem ziemlich großen Konzentrationsgebiet stabil auf. Bei 18° existiert die Heptahydratphase nur in einem kleinen Gebiet.

Fig. 7 stellt die Zusammensetzung der flüssigen Lösungen dar, welche bei 18° mit den Mischkristallen im Gleichgewicht sind.

Fig. 8 zeigt die Zusammensetzung (in Molprozenten) der miteinander bei 18° im Gleichgewicht befindlichen flüssigen und festen Phasen an.

Wie man sieht, ist die fast geschlossene Triklinenkurve durch einen kleinen stabilen Teil der sonst labilen oder metastabilen Monoklinenkurve unterbrochen.

Bei etwas höherer Temperatur (21°) beobachtet man eine vollständig geschlossene Triklinenkurve, indem die monoklinen Mischkristalle mit $7H_2O$ nicht mehr stabil auftreten. Fig. 9 stellt die bei 21° herrschenden Verhältnisse dar. Vergl. auch die neuere Abhandlung von Hollmann[666a]).

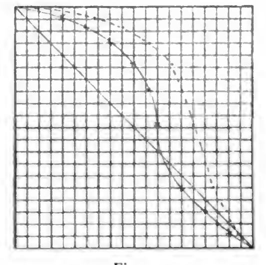


Fig. 9.

Mischkristalle von Cupri- und Cadmiumsulfat. Vgl. Retgers[668]). Es treten hier (Temperatur nicht angegeben) zwei Arten von Mischkristallen auf, farblose oder fast farblose monokline und blaue trikline (mit $5H_2O$). Nach Retgers ist die Zusammensetzung der festen Phasen bei dem Vierphasenpunkt wie folgt (Zahlen bedeuten Gewichtsprozente):

Monokline Phase: 0,55 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 99,45 $CdSO_4 \cdot 3H_2O$.
Trikline Phase: 98,29 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1,71 $CdSO_4 \cdot 5H_2O$.

Der Wassergehalt der monoklinen Mischkristalle ist etwas unsicher. Retgers gibt als abgerundete Analysenzahl 3 Mole H_2O an, doch wäre die Zahl $^8/_3$ wohl zu erwarten.

Mischkristalle von Cupri- und Magnesiumsulfat. Vgl. Retgers[663]), Hollmann[665]). Es existieren (bei Zimmertemperatur) drei Arten von Mischkristallen, nämlich:

Rhombische, fast farblose Säulen mit $7H_2O$.
Monokline, blaßblaue Pseudorhomboeder mit $7H_2O$.
Trikline, dunkelblaue Kristalle mit $5H_2O$.

Die folgende Zusammenstellung gibt nach Retgers die Zusammensetzung der festen Phasen bei den zwei Vierphasenpunkten (Temperatur nicht angegeben: wohl Zimmertemperatur oder etwas niedriger). Die Zahlen bedeuten Gewichtsprozente.

{ Rhombisch	4,25 $CuSO_4 \cdot 7H_2O$	95,75 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
{ Monoklin	34,06 $CuSO_4 \cdot 7H_2O$	65,94 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
{ Monoklin	46,13 $CuSO_4 \cdot 7H_2O$	53,87 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
{ Triklin	95,43 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	4,57 $MgSO_4 \cdot 5H_2O$

Für diese Mischkristalle liegen Dampfdruckmessungen von Hollmann[665]) vor.

Die von v. Hauer, Vohl und Schiff beschriebenen Doppelsalze existieren nicht.

Isomorphe Mischungen des Ammoniumcuprisulfats mit den entsprechenden Doppelsulfaten von Zink und Nickel, sowie der Kalium- und Ammoniumcuprisulfate selbst sind von Fock[656]) studiert worden.

Aus einer gemischten Lösung von Cupri- und Ferrosulfat haben zuerst Étard[671]) und später Scott[672]) durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure interessante kristallinische rote Fällungen erhalten, welche als Doppelsalze angesehen wurden. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß hier wahrscheinlich eine vollständige Reihe von Mischkristallen vorliegt.[673]) Über die auffallende Farbe dieser Mischkristalle ist noch nichts Sicheres zu sagen.

Cuprithiosulfat ist unbekannt und auch wohl wegen der Selbstoxydation-Reduktion nicht aus wäßriger Lösung darstellbar (vergl. S. 520).

Cupridithionat, $CuS_2O_6 \cdot 5H_2O$, entsteht durch Fällen einer $CuSO_4$-Lösung mit einer Lösung von BaS_2O_6. Es kristallisiert triklin und ist sehr löslich in Wasser.[674])

Bildungswärme: $Cu + 2S + 6O + 5H_2O = CuS_2O_6 \cdot 5H_2O + 268400$ cal.

Lösungswärme: Bei der Bildung einer Lösung, enthaltend 400 Mole Wasser auf ein Mol Salz, beträgt die Lösungswärme —4870 cal.

Cupritetrathionat, CuS_4O_6, ist darstellbar durch Kristallisieren einer Lösung von Cuprihydroxyd in wäßriger $H_2S_4O_6$-Lösung.[675])

Cuprinitrit ist unbekannt. Fällt man eine Lösung von $CuSO_4$ mit $Pb(NO_2)_2$, so bekommt man eine Lösung, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur NO entwickelt.[676]) Es handelt sich hier vielleicht um die Reaktion

$$2NO_2' = NO + NO_3' + \ominus,$$

wobei gleichzeitig unter Reduktion der Cuprikationen, Cuprosalz (wohl in der Form von Komplexanionen) gebildet wird. Vergleiche das analoge Verhalten des Silbernitrits.[677]) Das vorhandene NO_3' könnte dann das Cuproion wieder zu Cupriion oxydieren. Wäre das der Fall, so hätte man die zwei Reaktionen:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2NO_2' \longrightarrow Cu^{\cdot} + NO_3' + NO$$
$$2Cu^{\cdot} + NO_3' + 2H^{\cdot} \longrightarrow 2Cu^{\cdot\cdot} + NO_2' + H_2O$$

was insgesamt auf die Reaktion

$$3NO_2' + 2H^{\cdot} \longrightarrow NO_3' + 2NO + H_2O$$

hinauskommt. Man könnte diese Reaktion als eine bei Anwesenheit der Kupferionen „katalytisch" beschleunigte Oxydation des Nitritions durch freie salpetrige Säure auffassen. Über die Oxydation und Zersetzung der Cuprinitritlösungen liegen neuere Versuche von Rây[677a]) vor, welche jedoch wenig Einsicht in den Mechanismus der Reaktion geben.

Das Doppelsalz, $Cu(NO_2)_2 \cdot 3KNO_2$, ist von Fock[678]) beschrieben worden.

Auf Zusatz von Alkohol zur gemischten Lösung von $CuSO_4$ und KNO_2 sollen sich $Cu(OH)_2$ und K_2SO_4 ausscheiden, während das Filtrat beim Verdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur ein basisches Salz, nämlich $Cu(NO_2)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ als luftbeständige Kristallnadeln liefern soll.[679])

Über Tripelnitrite vergleiche S. 546.

Cuprinitrat ist darstellbar durch Auflösen von Cuprioxyd oder -carbonat in verdünnter HNO_3-Lösung und Kristallisieren. Drei Hydrate sind bekannt. Unterhalb etwa 24,5° kristallisiert, wie bereits Graham[680]) beobachtete, das Hexahydrat $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in blauen tafelförmigen Kristallen aus. Oberhalb 24,5° erhält man das in prismatischen Säulen kristallisierende Trihydrat, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Das Hexahydrat zeigt bei 26,4° einen metastabilen Schmelzpunkt, indem die Schmelze in bezug auf das Trihydrat übersättigt ist. Bei niedrigen Temperaturen, nämlich unterhalb —20,5°, kristallisiert das Hydrat $Cu(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ aus. Alle diese Salze sind zerfließlich. Die Umwandlungs- und Schmelzpunkte finden sich in der nachfolgenden Tabelle[681]):

Kryohydratischer Punkt von $Cu(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	—24°
Umwandlungspunkt 9 ⟶ 6	—20,5°
„ 6 ⟶ 3	etwa 24,5°
Metastabiler Schmelzpunkt des Hexahydrats .	26,4°
Schmelzpunkt des Trihydrats	114,5°.

Löslichkeiten. (Die Zahlen bedeuten Mole Wasser auf ein Mol Salz.)

Eiskurve.

Temp.	—20°	—16°
Konz.	19,96	23,26

Sättigungskurve von $Cu(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$.

Temp.	—23°	—21°	—20°
Konz.	18,45	17,39	15,04

Sättigungskurve von $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Temp.	—21°	—10°	0°	10°	18°	20°	26,4°
Konz.	15,94	14,34	12,73	10,93	8,90	8,32	6,00

Sättigungskurve von $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

Temp.	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	115,4°
Konz.	6,94	6,82	6,52	6,22	5,82	5,42	5,01	3,00

Nach Playfair und Joule[102]) ist die Dichte des Trihydrats 2,047.

Graham[680]) fand, daß das Trihydrat bei 65° allmählich in basisches Salz übergeht, und daß man es aus CuO und Salpetersäure nur erhält, wenn die letztere höchstens das spezifische Gewicht 1,42 besitzt. Benutzt man konzentrierte Säure, so wird größtenteils grünes, unlösliches basisches Salz erhalten. Diese Angabe bedarf weiterer Untersuchung.

Bildungswärme (nach Thomsen):

$$Cu + 2N + 6O + 6H_2O = Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 92900 \text{ cal.}$$

Lösungswärme (nach Thomsen): Bei einer Verdünnung von 400 Molen Wasser auf 1 Mol Salz ist die Lösungswärme des Hexahydrats —10710 cal.

Verdünnungswärme (nach Thomsen): Wärmentwicklung bei der Verdünnung einer Lösung, welche 1 Mol Cuprinitrat in 10 Molen Wasser enthält, auf n Mole Wasser pro 1 Mol Salz:

n:	12	15	20	50	100	200
cal:	474	744	940	904	776	729.

Zustand der wäßrigen Lösung. Die folgende Tabelle[243]) enthält die Gefrierpunktsdepressionen wäßriger $Cu(NO_3)_2$-Lösungen. Die mäßig verdünnten Lösungen scheinen darnach ziemlich weit dissoziiert zu sein. Bei höheren Konzentrationen übt die „Hydratation" der Lösungsbestandteile einen Einfluß auf den Gefrierpunkt aus.

Konz. (Mol/Liter) m	Gefrierpunkts-Depression Δ	Molare Depression $\frac{\Delta}{m}$
0,0591	0,326	5,52
0,1182	0,595	5,03
0,2362	1,210	5,12
0,4726	2,544	5,39
0,9452	5,903	6,26
1,1815	7,799	6,60
1,6541	12,650	7,07
1,8904	15,490	8,20
2,3630	21,890	9,26

Elektrische Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung.

a) Bei 0°. Nach Jones und Bassett[243]):

Liter/Mol	0,42	0,52	0,60	0,84	1,05	2,12	4,23	8,46	16,90
Mol. Leitf.	26,70	35,84	40,70	52,34	58,45	73,16	82,97	93,05	99,36

b) Bei 25°. Nach Franke[682]):

Liter/g Äquiv.	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
Äquiv. Leitf.	84,9	92,0	99,1	105,2	111,2	116,1	119,2	120,4	122,5

Über elektrische Leitfähigkeit bei 18° vergleiche Long[683]). Über die Leitfähigkeit von Cuprinitrat in flüssigem NH_3 vergleiche Franklin und Kraus[684]).

Dichten der wäßrigen Lösungen.

a) Nach Long[683]):

Konz. (g Äquiv./Liter):	0,556	1,161	1,820	2,543	3,325	5,136
$d_{4°}^{25°}$:	1,043	1,089	1,139	1,193	1,248	1,377

b) Nach Wagner[502]):

Normalität:	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$
$d_{4°}^{25°}$:	1,0755	1,0372	1,0185	1,0092

Vergleiche auch Franz[503]) und Jones[243]).

Über innere Reibung von $Cu(NO_3)_2$-Lösungen vergleiche Wagner[502]) und Arrhenius[623]).

Die Zersetzungsspannungen von $Cu(NO_3)_2$-Lösungen, nach den kalorimetrischen Messungen von Jahn[685]), sind wie folgt:

Temp.	0°	40°
Volt	1,788	1,602

Das Cuprinitrat wird manchmal in der organischen Chemie als Oxydationsmittel angewendet. Umwickelt man es mit Stanniol, so beginnt bekanntlich nach einiger Zeit eine heftige, von Funkensprühen begleitete Reaktion. Mit Phosphor gemengt, verpufft es beim Stoß.

Basische Salze. Gut charakterisiert ist das grüne basische Salz $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, welches von vielen Autoren[686]) erhalten worden ist (vergl. S. 567).

Graham[686]) erhielt das basische Salz $Cu(NO_3)_2 \cdot 2CuO \cdot H_2O$. Diese Angabe scheint jedoch weiterer Bestätigung zu bedürfen.

Nach Sabatier[687]) gilt die thermochemische Gleichung:

$$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 3CuO = Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2 + 12100 \text{ cal.}$$

Cuprihypophosphit. Nachdem durch die Arbeiten von Wurtz[688]) und Rose[689]) die Existenz dieser Verbindung festgestellt worden war, ist ihre Darstellung und genauere Untersuchung von Engel[690]) ausgeführt worden. Man fällt eine Lösung von $CuSO_4$ mit einer beinahe äquivalenten Menge von Ba-Hypophosphit, wobei man dafür sorgt, daß eine Spur von $CuSO_4$ im Überschuß vorhanden ist. Das gefällte $BaSO_4$ wird in der Kälte durch gehärtetes Papier abfiltriert, das $Cu(H_2PO_2)_2$ aus dem Filtrat durch überschüssigen Alkohol als weißes kristallinisches Pulver abgeschieden und bei niedriger Temperatur im Vakuum getrocknet. Das trockne Salz hält sich einige Tage ohne Zersetzung. Bei 90° explodiert es unter Entwickelung von PH_3. Die verdünnte Lösung läßt sich ohne Zersetzung zum Sieden erhitzen.

Die Zersetzung der wäßrigen Lösung beim Erwärmen erfolgt nach Engel in zwei Stadien: 1. Ausscheidung von braunem Hydrid, welches sich schnell in metallisches Cu und Wasserstoff zersetzt, und Oxydation eines Teils des Hypophosphits durch das Wasser zu phosphoriger Säure; 2. langsame katalytische Beschleunigung der Reaktion

$$H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + H_2$$

durch das im ersten Stadium ausgeschiedene Kupfer.

Die Wirkung von Palladium (aus dem Chlorid durch unterphosphorige Säure gefällt) auf eine Lösung von Cuprihypophosphit bildet ein schönes Beispiel der Katalyse. Es erfolgt nämlich quantitativ die Reaktion:

$$Cu(H_2PO_2)_2 + 2H_2O = Cu + 2H_3PO_3 + H_2 .$$

Diese Reaktion ist wohl als eine Folge des Reduktionspotentials der Ionenreaktion $(H_2PO_2)' + (OH)' \longrightarrow H_3PO_3$ aufzufassen. Wir können nämlich die totale stöchiometrische Gleichung in die folgende Reihe von gestörten Ionengleichgewichten zerlegen:

$$(H_2PO_2)' + (HO)' + 2\oplus \longrightarrow H_3PO_3 \longrightarrow H^{\cdot} + H_2PO_3'$$
$$H_2O \longrightarrow H^{\cdot} + OH'$$
$$H^{\cdot} \longrightarrow H + \oplus$$
$$Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu + 2\oplus .$$

Cupriphosphit, $CuHPO_3 \cdot 2H_2O$, soll sich aus $CuCl_2$-Lösung und $(NH_4)_2HPO_3$-Lösung, oder aus wäßriger Lösung von Cupriacetat und H_3PO_3 darstellen lassen.[691]) Es läßt sich ohne Zersetzung waschen und bei mäßiger Temperatur trocknen.

Cupriorthophosphat, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, entsteht durch Zusatz von Na_2HPO_4-Lösung zu einer Lösung von $CuSO_4$, wobei das letztere im großen Überschuß sein muß.[692]) Debray[693]) erhielt es durch Lösen von Cupricarbonat in wäßriger Lösung von H_3PO_4 und Erwärmen auf 70°. Es bildet ein blaues kristallinisches Pulver, welches in Wasser sehr wenig löslich ist.

Basische Cupriorthophosphate. $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$ kommt natürlich in hartglänzenden dunkelgrünen Kristallen als Libethenit vor. Debray[693]) erhielt es in oktaedrischen Kristallen durch Erhitzen von Cupriphosphat mit

Wasser in geschlossenem Rohr. Es wird auch durch die langsame Einwirkung von heißem Wasser auf Cupriphosphat im offenen Gefäß gebildet.[694])

$Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$ kommt natürlich als Tagilit vor.

Doppelsalze. Eine große Zahl von Doppelsalzen ist beschrieben worden, doch bedürfen sie meistens einer näheren Kennzeichnung.[695])

Cupripyrophosphat, $Cu_2P_2O_7$, soll als grünlichweißes Pulver durch die Fällung einer Cuprisalzlösung mit nicht überschüssigem $Na_4P_2O_7$ [696]) entstehen. Es löst sich im Überschuß des Fällungsmittels zu einer tiefblauen, wohl komplexen Lösung auf. Aus dieser Lösung sind verschiedene Doppelsalze isoliert worden.[696])

Aus einer gemischten Lösung von $CuSO_4$ und Natriumtrimetaphosphat scheidet sich das Salz $Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ aus.[697])

Durch Behandeln einer Lösung des Schwarzschen „Natriumtriphosphats" mit $CuSO_4$ bis zum bleibenden Niederschlag und Verdunsten des Filtrats erhält man das Doppelsalz $Cu_3Na_2(P_2O_7)_2 \cdot 10H_2O$.[698])

Cuprimetaphosphate. Durch Abdampfen einer mit $Cu(NO_3)_2$ vermischten Lösung von H_3PO_4 bis zur Trockne und Erhitzen auf 316° hat Maddrell[699]) das Cuprisalz der Dimetaphosphorsäure, $Cu(PO_3)_2$, erhalten. Nach Fleitmann[700]) löst man CuO in H_3PO_4-Lösung im Verhältnis $2CuO : 2\frac{1}{2} P_2O_5$, dampft ein und erhitzt auf 350°, bis sich Dämpfe von HPO_3 entwickeln. Das Salz $Cu(PO_3)_2 \cdot 4H_2O$ wurde von Fleitmann aus einer Lösung von $CuSO_4$ und Natriumdimetaphosphat durch Zusatz von Alkohol erhalten. Von demselben Autor ist auch ein Ammoniakdoppelsalz beschrieben worden.

Über Cuprihexametaphosphat vergleiche Lüdert.[701])

Cupriarsenit. Durch Fällung einer $CuSO_4$-Lösung mit Alkaliarsenitlösung erhält man zeisiggrüne Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung.[702]) Sie finden unter den Namen Scheelesches oder Schwedisches Grün Anwendung in der Malerei. Über die Natur und Zusammensetzung des Pariser (Schweinfurter) Grüns vergl. Avery[702a]). Siehe auch bei Cupriacetat.

Die genannten Fällungen lösen sich in KOH-Lösung mit blauer Farbe auf, was auf Komplexbildung hindeutet. Damit hängt auch zusammen, daß eine Lösung von Cupricarbonat in überschüssigem Arsentrioxyd nicht durch Alkali gefällt wird.

Durch die Wirkung einer Lösung des Pasteurschen sauren Kaliumarsenits auf eine verdünnte $CuSO_4$-Lösung hat Reichard[703]) das Salz $2CuO \cdot As_2O_3$ erhalten. Vergleiche auch Bloxam[702]).

Durch Einwirkung alkoholischer H_3AsO_3-Lösung oder wäßrig-alkoholischer Lösung von K_3AsO_3 auf alkoholische $CuCl_2$-Lösung hat Stavenhagen[704]) die Salze $Cu(AsO_2)_2 \cdot 2H_2O$ und $Cu_3(AsO_3)_2$ erhalten.

Cupriarsenat, $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$, entsteht aus $Cu(NO_3)_2$ und $Ca_3(AsO_4)_2$ bei 50° bis 60°. Andere Darstellungsweisen sind Erhitzen von Cu mit H_3AsO_4-Lösung auf 180° bis 200°[705]) oder Umsetzung zwischen $CuCl_2$ und Ag_3AsO_4.[706])

Das Salz $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 5H_2O$ kommt natürlich als Trichalcit vor.

Durch Einengen der sauren Lösung von $CuCO_3$ in H_3AsO_4-Lösung bei 70° entsteht nach Debray[707]) das saure Salz $CuHAsO_4 \cdot H_2O$ als blaßblaue perlglänzende Blättchen.

Durch Fällung von Cuprisalzlösungen mit Lösungen von Na_2HAsO_4 oder $(NH_4)_2HAsO_4$ sollen andere saure Salze gebildet werden.[706, 708]

Das basische Salz $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$ entsteht durch Erhitzen von $Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$ mit Wasser auf 200°, oder mit $Cu(NO_3)_2$-Lösung auf etwas über 100°[707]); auch durch fortgesetztes Behandeln des normalen Salzes mit heißem Wasser.[705]) Es kommt natürlich in rhombischen, olivengrünen bis braunen Kristallen als Olivenit vor. Eine ganze Reihe von „basischen" Cupriarsenaten kommen als Mineralien vor. Ihre Namen und angeblichen Formeln (ihre Individualität ist fraglich) sind wie folgt:

$Cu_3(AsO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 6H_2O$,	Euchroit
$Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$,	Erinit
$Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot 3H_2O$,	Cornwallit
$Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 2Cu(OH)_2 \cdot 7H_2O$,	Tirolit
$Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$,	Klinoklasit
$Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 5Cu(OH)_2 \cdot 7H_2O$,	Chalkophyllit.

Cupriantimonit. Versetzt man eine alkalische Lösung von Antimontrioxyd mit überschüssiger verdünnter $CuSO_4$-Lösung, so erhält man nach einiger Zeit das Salz $Cu(SbO_2)_2$ als hellgrünes Kristallmehl. Auch aus einer alkalischen Lösung von Kaliumantimonyltartrat wird dasselbe Salz durch $CuSO_4$ gefällt.[709])

Cuprimetantimonat[710]), $Cu(SbO_3)_2 \cdot 5H_2O$. Blaugrüner Niederschlag. Entsteht durch Fällen einer Lösung von $CuSO_4$ mit $KSbO_3$.

Cupripyroantimonat. Schiff[711]) hat das Salz $Cu_2Sb_2O_7 \cdot 4NH_3 \cdot 4H_2O$ erhalten.

Eine Reihe von basischen und sauren Salzen der Tri- und Tetraantimonsäure hat Delacroix[712]) beschrieben.

Über Cuprisalze der Thioantimonsäuren vergleiche Sommerlad[713]) und Pouget.[714])

Cupricarbonate. Aus Lösungen von Na_2CO_3 fällt $CuSO_4$-Lösung bei Zimmertemperatur grünlichblaue kolloide Niederschläge wechselnder Zusammensetzung, welche Alkalicarbonat adsorbiert erhalten. (Ist $CuSO_4$ im Überschuß, so mischt sich basisches Sulfat dazu.) Bei äquivalenten Mengen der Reaktionskomponenten enthält das Gel CuO und CO_2 im Verhältnis 2:1.

Bleiben diese Niederschläge mit der Mutterlauge zusammen, so werden sie kristallinisch und gehen in das malachitgrüne körnige basische Carbonat $3CuCO_3 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ über.

Im Kontakt mit einer konzentrierten Na_2CO_3-Lösung verwandeln sich die Hydrogele andererseits in das blaue kristallinische Devillesche Doppelcarbonat, $Na_2CO_3 \cdot CuCO_3 \cdot 3H_2O$ (siehe weiter unten).

Verwendet man bei diesen Fällungen $NaHCO_3$ anstatt des Dinatriumcarbonats, so bekommt man gleichzeitig kolloidale Gele von basischer Natur und wechselnder Zusammensetzung, welche, gleichwie die vorigen, bei Anwesenheit der Mutterlauge sich allmählich in das kristallinische basische Salz $3CuCO_3 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ verwandeln.[715])

Dieses Salz wurde zuerst von Struve[716]) erhalten.

Das basische Salz $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ kommt natürlich als Malachit vor. Es kristallisiert monoklin und hat die Dichte 3,7 bis 4. Das kristallinische Salz ist künstlich von Becquerel[717]) dargestellt worden durch Einwirkung

von $Cu(NO_3)_2$-Lösung auf Kalkstein und darauffolgende Zersetzung des niedergeschlagenen kristallinischen basischen Nitrats $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ mit Na_2CO_3-Lösung.

Gleichfalls wohlbekannt ist das natürlich als Kupferlasur oder Azurit vorkommende basische Carbonat $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Es ist lasurblau und kristallisiert monoklin. Dichte 3,5 bis 3,88. Debray[718]) hat es künstlich dargestellt durch Zusammenwirkung von Kreide, Cuprinitratkristallen und Wasser im geschlossenen Rohre bei Zimmertemperatur, wobei die entwickelte Kohlensäure einen Druck von 3 bis 8 Atm. ausübt. Zuerst bildet sich das grüne basische Nitrat, welches dann später dem blauen Azurit Platz macht.

Andere basische Salze, deren Individualität bei weitem nicht so feststeht, sind die folgenden:

$8CuO \cdot CO_2 \cdot 5H_2O$ (Deville[719]))
$CuCO_3 \cdot 2Cu(OH)_2$ (Favre[720]))
$CuCO_3 \cdot 4Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (Struve[721])).

Doppelsalze. $CuCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 3H_2O$. Dieses Salz erhielt Deville[719]) durch Einwirkung von $NaHCO_3$-Lösung auf gefälltes „basisches" Carbonat bei 40° bis 50°. Es kristallisiert nach Deville monoklin. Durch die Einwirkung von $NaHCO_3$-Lösung auf das kristallinische basische Nitrat $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ hat Becquerel[717, 722]) es in himmelblauen rhombischen Kristallen erhalten. Über andere Darstellungsweisen vergleiche Struve[716]), Gröger[723]) und Gentele[724]) (siehe auch oben).

$CuCO_3 \cdot Na_2CO_3$. Mischt man das kristallinische basische Nitrat oder $Cu(OH)_2 \cdot 2CuCO_3$ mit überschüssigem $NaHCO_3$ und wenig Wasser und erhitzt im geschlossenen Rohr auf 160°, so erhält man das Doppelcarbonat in blauen Kristallen.[718])

Kaliumkupfercarbonat. Läßt man $CuSO_4$-Lösung in eine gesättigte Lösung von $KHCO_3$ eintropfen, so entsteht eine dunkelblaue Lösung, aus welcher sich kleine seidenglänzende grünlichblaue Kristallnadeln später ausscheiden. Die Natur dieser Fällung ist noch unsicher. Deville, der sie zuerst erhielt, gibt die Formel $5CuO \cdot 4CO_2 \cdot K_2CO_3 \cdot 10H_2O$ an.[719]) Gröger führt andererseits als Resultat seiner Analysen die Formel $8CuO \cdot 7CO_2 \cdot 2K_2CO_3 \cdot 17H_2O$ an[723]), welche sich auch z. B. als $4KHCO_3 \cdot 8CuO \cdot 5CO_2 \cdot 15H_2O$ schreiben läßt.

Über Thiocarbonate vergleiche Hofmann[725]).

Cuprisilicate. Mit Lösungen von Alkalisilicat (Wasserglas) geben Cuprisalzlösungen kolloide Fällungen basischer Natur und wechselnder Zusammensetzung.

$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$, blaugrün, kommt natürlich als Chrysokoll vor. Dichte 2 bis 2,34.

$CuSiO_3 \cdot H_2O$, smaragdgrün, kommt natürlich als Dioplas vor. Kristallisiert hexagonal. Dichte 3,28 bis 3,35.

Cuprimetaborat.[687a]) Schmilzt man Cuprinitrat mit überschüssiger Borsäure zusammen, so erhält man zwei flüssige Schichten, wovon die untere beim Abkühlen fast ausschließlich aus blauen Kristallen von $Cu(BO_2)_2$ besteht. Da das Cuprimetaborat bei etwa 875° anfängt Sauerstoff abzugeben, so darf man bei seiner Darstellung nur auf kurze Zeit erhitzen. Die Zersetzung scheint nach der Gleichung $6CuB_2O_4 \longrightarrow 3Cu_2O \cdot 2B_2O_3 + 3O + 4B_2O_3$ zu verlaufen. Spez. Gew. von $Cu(BO_2)_2$: 3,86. Die Kristalle sind doppel-

brechend. Kalte verdünnte Mineralsäuren wirken auf die Kristalle nicht ein. Heiße konzentrierte HCl löst sie nur langsam. Schreckt man das geschmolzene Cuprimetaborat ab, so erhält man ein hartes Glas vom spez. Gew. 3,6. Über Entglasung dieses Glases vergl. Guertler[687b]).

Cupriformiat.[726]) Aus einer wäßrigen Lösung kristallisiert bei 75° bis 85° das sattblaue wasserfreie Salz, $Cu(CHO_2)_2$. Zwischen 50° bis 60° erhält man das in hellblaugrünen monoklinen Tafeln kristallisierende Hydrat $Cu(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$. Bei niedrigerer Temperatur scheidet sich ein Tetrahydrat aus. Spez. Gew. = 1,831 (Schröder). Möglicherweise kristallisiert zwischen 60° und 75° das Salz $Cu(CHO_2)_2 \cdot H_2O$ aus. Ein Trihydrat existiert nicht.

Nach Berthelot beträgt die Hydratationswärme des Tetrahydrats 8300 cal.

Doppelsalze. $2Ba(CHO_2)_2 \cdot Cu(CHO_2)_2 \cdot 4H_2O$. Kristallisiert in grünen triklinen Kristallen.[727]) Bei längerem Aufbewahren werden die Kristalle ohne Änderung ihrer Zusammensetzung glänzend schwarz. Durch Kristallisieren zwischen 40° und 55° erhält man dunkelkornblumenblaue, rhombische Prismen des wasserfreien Doppelsalzes. Auch bei diesem Salz beobachtet man nach längerem Aufbewahren ein Schwarzwerden der Kristalle.

Auch ein Strontiumsalz, $2Sr(CHO_2)_2 \cdot Cu(CHO_2)_2 \cdot 8H_2O$, ist beschrieben worden.

Basische Salze. Durch Kochen einer wäßrigen Lösung des neutralen Formiats soll man das basische Salz $Cu(CHO_2)_2 \cdot Cu(OH)_2$ als blaßgrünes Pulver erhalten.[728])

Cupriacetat. Aus einer Lösung von CuO in Essigsäure kristallisiert bei Zimmertemperatur das Salz $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 5H_2O$ in blauen rhombischen Kristallen aus. Bei höherer Temperatur wird das Salz $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ erhalten. Die Umwandlungstemperatur liegt zwischen 30° und 40°.[729]) Das Monohydrat kristallisiert in grünen monoklinen Säulen. Spez. Gew. = 1,882 (Schröder).

Bildungswärme (Berthelot):

$$Cu + 4C + 6H + 4O = Cu(C_2H_3O_2)_2 + 213900 \text{ cal.}$$

Lösungswärmen. Bei einer Verdünnung von 320 Mol Wasser auf ein Mol Salz beträgt die Lösungswärme 2400 cal für das wasserfreie Salz (Berthelot). Für das Monohydrat ist die Lösungswärme bei einer Verdünnung von 400 Mol Wasser auf ein Mol Salz 200 cal (Thomsen). Die Hydratationswärme des Monohydrats beträgt nach Berthelot 1600 cal.

Über elektrische Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen bei 23° vergleiche Jäger.[730])

Molekularzustand und Dissoziation der wäßrigen Lösung. Für eine Lösung, welche 1 g Salz pro Liter enthält, gelten die Werte[731]):

α (nach Leitf. ber.)	i (aus Gefrierpunkt)	i (aus Leitfähigkeit)
0,33	1,68	1,66

Vergleiche auch S. 945.

Doppelsalze. $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4KC_2H_3O_2 \cdot 12H_2O$. Kristallisiert in blauen quadratischen Kristallen.[732])

$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot Ca(C_2H_3O_2)_2 . 6H_2O$. Dunkelblaue quadratische Säulen (tetragonal).[733] Bei einer Temperatur zwischen 76,2° bis 78° findet die Umwandlung

$$Ca[Cu(C_2H_3O_2)_4] \cdot 8H_2O \longrightarrow Ca(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O + Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O + \text{gesättigte Lösung}$$

statt.[734] Eine Druckerhöhung von 6000 Atmosphären erniedrigt diese Umwandlungstemperatur bis auf 40°.[735]

Das Doppelsalz $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ bildet die bekannte grüne Malerfarbe, Schweinfurter Grün. Es wird dargestellt durch Mischen von siedend heißen konzentrierten Lösungen von arseniger Säure und Cupriacetat.[736] Es bildet ein intensiv grünes Kristallpulver.

Basische Salze. $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$ („blauer Grünspan") wird im großen durch die Wirkung von Essigsäuredämpfen (aus in Gärung befindlichen Weintrestern) und Luft auf Kupferplatten dargestellt. Es bildet blaue Schuppen und Nadeln.

Durch die Wirkung von Essigsäure und Luft auf Kupfer wird auch ein „grüner Grünspan" dargestellt. Nach Berzelius ist der letztere ein Gemenge von basischen Salzen. Der Beweis der chemischen Individualität des ersteren wäre wohl auch noch zu erbringen.

Durch Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser und Verdunsten der Lösung, oder durch Versetzen der kochenden Lösung des neutralen Salzes mit Ammoniaklösung, solange der Niederschlag sich noch löst, erhielt Berzelius bläuliche Schuppen des Salzes $2Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$. Beim Kochen des neutralen Acetats mit Wasser oder Alkohol soll sich das Salz $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2CuO \cdot 1^2/_2\, H_2O$ ausscheiden.[737] Die chemische Individualität dieses Salzes ist ebenfalls noch zweifelhaft.

Die basischen Cupriacetate finden Anwendung in der Malerei und Färberei.

Cuprioxalat. Der aus einer Cuprisalzlösung mit Alkalioxalat gefällte Niederschlag ist amorph. Lufttrocken oder über H_2SO_4 getrocknet, entspricht seine Zusammensetzung etwa der Formel $CuC_2O_4 \cdot {}^1/_2H_2O$.[738] Nach Abegg und Schäfer[266a] beträgt die Löslichkeit (25°) $1,56 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

Doppelsalze: $CuC_2O_4 \cdot (NH_4)_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Triklin.[739]
$CuC_2O_4 \cdot Li_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.[740]
$CuC_2O_4 \cdot Na_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Vogel).
$CuC_2O_4 \cdot K_2C_2O_4 . 2H_2O$. Triklin (Vogel).
$CuC_2O_4 \cdot K_2C_2O_4 . 4H_2O$ (Rammelsberg).

Eine nähere Kenntnis der Kaliumcuprioxalate verdankt man Abegg und Schäfer[266a]. Das Salz $K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ bildet lange Nadeln und ist unbeständig. Das Salz $K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ist die stabile Form. Bei gewöhnlichen Temperaturen befindet es sich jedoch im Umwandlungsintervall. Die Löslichkeitsdaten für die isothermen invarianten Lösungen bei 25° und 50° finden sich in der folgenden Tabelle (K = Kaliumoxalat, C = Cuprioxalat, D = beständiges Doppelsalz):

Bodenkörper	Temp. 25°		Temp. 50°	
	D + K	D + C	D + K	D + C
Konz. an Cu (Mol/Liter)	$0,07 \cdot 10^{-4}$	$7,18 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$5,57 \cdot 10^{-2}$
Konz. an freiem K-Oxalat (Mol/Liter) . .	1,256	$1,14 \cdot 10^{-1}$	2,59	$2,76 \cdot 10^{-1}$

Cupritartrat. Salz der d-Weinsäure. Durch Fällung einer Cuprisalzlösung mit Alkali-d-Tartrat erhält man das Salz $Cu(C_4H_4O_6) \cdot 3H_2O$ (Dumas, Piria). Es bildet ein hellgrünes Pulver, löslich in 310 Teilen kochenden und 1715 Teile kalten Wassers.[741])

Salz der Traubensäure. $Cu(C_4H_4O_6).2H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem, etwas löslicher in heißem Wasser.

Kupfer in galvanischen Ketten.

Das Cu findet bekanntlich in der Daniellschen Kette Verwendung. Über die EMK. dieser Kette, d. h. der Anordnung:

$$Zn \mid ZnSO_4\text{-Lösung} \mid CuSO_4\text{-Lösung} \mid Cu,$$

liegen Messungen von Streintz vor[742]), welcher fand, daß bei gegebener Temperatur die EMK. nur eine Funktion von m/n ist, wo m und n die Anzahl Liter Wasser auf 1 Mol $ZnSO_4$ bezw. $CuSO_4$ bedeuten, wie die folgende Tabelle zeigt (Temp. 18°):

$\frac{m}{n}=2$	n:	8	16	32	64	128	256	
	EMK. (Volt):	1,107	1,106	1,105	1,108	1,105	1,105	
$\frac{m}{n}=\frac{1}{2}$	m:	2	4	8	16	32	64	128
	EMK. (Volt):	1,119	1,119	1,120	1,120	1,120	1,118	1,110.

Mit Zunahme von m/n nimmt die EMK. ab. Diese Beziehung läßt sich durch die logarithmische Gleichung $E = 1{,}1139 - 0{,}0177 \log m/n$ darstellen, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Werte von $\frac{m}{n}$	8	1	1/2	1/32
E (beob.)	1,0982	1,1136	1,1193	1,1425
E (ber.)	1,0979	1,1139	1,1192	1,1405.

Diese Resultate befinden sich in Übereinstimmung mit der Nernstschen Formel

$$E = \frac{0{,}860 \cdot 10^{-4}\,T}{1}\left[\log\frac{P_1}{P_2} - \frac{2v}{u+v}\log\frac{p_1}{p_2}\right].$$

Über die Daniellkette vergleiche auch Wright und Thompson[743]) sowie die eingehende neue Untersuchung von Cohen, Chattaway und Tombrock[609a]). In der letztgenannten Abhandlung findet sich eine sehr vollkommene Literaturübersicht.

Die von Lalande erfundene sogenannte „Cupron"kette,

$$Zn \mid NaOH\text{ Lösung}, \; Cu_2O\text{ (fest)} \mid Cu$$

gibt im Mittel eine EMK. von 0,82 Volt. Das Cu_2O wirkt als Depolarisator, wobei es zu Cu reduziert wird. Die Arbeitsreaktion der Kette ist etwa: $Zn + 2NaOH + Cu_2O = Na_2ZnO_2 + H_2O + 2Cu$. Die „Cupron"platte wird durch Stehen an der Luft an einem warmen Ort regeneriert, wobei die Cu_2O-Schicht sich wieder bildet.

Das Kupferzinkpaar. Es sei hier die ausgeprägte reduzierende Wirkung des sogenannten Kupferzinkpaars erwähnt, welches aus mit Kupfer bedeckter Zinkfolie besteht. Die Wirkung des Paars ist auf eine galvanische Wasserstoffentwickelung zurückzuführen, wobei das Kupfer katalytisch beschleunigend auf die Reduktion wirkt. In dieser Beziehung läßt es sich mit

Palladium- oder Platinwasserstoff vergleichen. Die Kenntnis der Wirkung des Kupferzinkpaars verdankt man in erster Linie den Untersuchungen von Gladstone und Tribe[744]). Die folgende Zusammenstellung gibt einige Beispiele der erzielten Reduktionen:

$KClO_3 \longrightarrow KCl$
$KNO_3 \longrightarrow KNO_2$ und NH_3
$K_3Fe(CN)_6 \longrightarrow K_4Fe(CN)_6$
$C_6H_5NO_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2$
Indigo (in alkal. Lösung) $\longrightarrow$ Indigoweiß
$H_2SO_3 \longrightarrow S$
As_2O_3-Lösung $\longrightarrow AsH_3$.

Kupfervoltameter (Kupfercoulometer). Beim Arbeiten mit dem Kupfervoltameter handelt es sich um die Elektrolyse von $CuSO_4$-Lösungen zwischen einer Cu-Anode und einer Kupferkathode. Das Nötige hierüber ist schon früher bei der Besprechung der $CuSO_4$-Elektrolyse gesagt worden (S. 477), woraus die Bedingungen für eine dem Faradayschen Gesetz entsprechende Kupferausscheidung hervorgehen. Außer den dort zitierten sei hier auf die folgenden, das Kupfervoltameter speziell betreffenden Arbeiten hingewiesen: Rayleigh und Sidgwick[745]), Gray[746]), Shaw[747]), Vanni[748]), Gannon[291]), Schuster[292]), Beach[749]), Richards, Collins und Heimrod[87]), Chassy[750]), Oettel[751]). Nach dem Vorschlag von Oettel[751]) benutzt man gewöhnlich im Kupfervoltameter die folgende Lösung: 150 g Kupfervitriol, 50 g Schwefelsäure, 50 g Alkohol und 1000 g destilliertes Wasser. Der Zusatz von Alkohol hat den Zweck, eine an der Anode entstehende oxydierende Substanz, welche die Gewichtszunahme der Kathode vermindern könnte, zu zerstören. Bei Benutzung dieses Elektrolyten darf die Kathodenstromdichte nicht größer als 0,02—0,03 Amp/qcm, und nicht kleiner als 0,005 Amp/qcm sein. Es soll auch für die Rührung des Elektrolyten gesorgt werden.

Über galvanische durch Lichtwirkung erzeugte Ketten mit Cu CuO, NaOH als lichtempfindlicher Elektrode vgl. M. Wilderman.[752])

Literatur.

1) Berthelot, Compt. rend. **123**, 365, 1896.
2) Berthelot, Compt. rend. **116**, 161, 1893; **124**, 328, 1897.
3) Berthelot, Compt. rend. **118**, 764, 1894; Ann. chim. phys. [6], **17**, 508, 1889.
4) Coffey, Journ. Anthropological Institute **31**, 265, 1901.
5) Gorland, Chem. News **68**, 307, 1893.
6) Dieulafait, Ann. chim. phys. [5] **19**, 550, 1880.
7) Lenard und Klatt, Ann. der Phys. [4], **15**, 665, 1904.
8) Frankforter, Chem. News **79**, 44, 1899.
9) Vgl. Wynter Blyth, Poisons and their Detection, London (1895).
10) Tschirch, Chem.-Zeitung **18**, 1515, 1894, sowie „Das Kupfer vom Standpunkt der gerichtlichen Chemie usw.“, Stuttgart 1893.
11) Bergeron und L'Hôte, Compt. rend. **80**, 268, 1875; Raoult und Breton, Compt. rend. **85**, 40, 1877.
12) Church, Chem. News **19**, 265; Proc. Roy. Soc. Lond. **17**, 436, 1869.
12a) Vgl. Rieß, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **22**, 663, 1905.
13) Lehmann, Arch. Hyg. **24**, 1; 18; 72, 1895.
14) Vgl. die S. 470 im Text zitierten Werke von Schnabel und Peters.

15) Bericht des V. Internationalen Kongresses für angew. Chem. 1903, Bd. II; Schiffner, S. 102; Lodin, S. 251. [Ztg. 1862, S. 182.
16) Sterry Hunt, Compt. rend. **69**, 1357, 1869; Meyer, Berg- und Hüttenmänn.
17) Neill, Mineral Industry **10**, 216, 1902.
18) Gin, Ber. des V. Internat. Kongresses für angew. Chem. 1903, Bd. II, S. 116.
19) Arsdale, Engineering and Mining Journal **75**, 853.
20) D.R.P. 22429, 1882.
21) Egli, Ztschr. anorg. Chem. **30**, 18, 1902.
22) D.R.P. 42243, 1886.
23) Vgl. Cohen, Ztschr. f. Elektrochem. **1**, 50, 1894, und Borchers, Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 1893, S. 251 und 269.
24) D.R.P. 53 782, 1888.
25) Vgl. Jensch, Chem.-Ztg. 1894, S. 1906; Egli, loc. cit. oben; Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl., S. 261.
26) Coehn und Lenz, Ztschr. f. Elektrochem. **2**, 25, 1895.
27) Amer. Pat. No. 719, 132 vom 27. Jan. 1903.
28) Vgl. Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 392, 1903.
29) Vgl. Ulke, „Die elektrolytische Raffination des Kupfers" (Halle 1904), Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 384, 1903, und Borchers, „Elektrometallurgie".
30) Addicks, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **5**, 120, 1904.
31) Foerster und Seidel, Ztschr. anorg. Chem. **14**, 106, 1897; Foerster und Coffetti, Ber. deutsch. chem. Ges. **38**, 2934, 1905.
32) Bodländer und Storbeck, Ztschr. anorg. Chem. **31**, 1, 458, 1902.
33) Luther, Ztschr. phys. Chem. **34**, 488, 1900; **36**, 385, 1901.
34) Abel, Ztschr. anorg. Chem. **26**, 361, 1901.
35) Bose, Ztschr. f. Elektrochem. **5**, 153, 1898.
36) Heiberg, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 137, 1903.
37) Wohlwill, Borchers „Elektrometallurgie". 3. Aufl. S. 198.
38) Ullmann, Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 516, 1897.
39) Sand, Ztschr. phys. Chem. **35**, 641, 1901; Philos. Mag. **9**, 20, 1905.
40) Schwab und Baum, Journ. Phys. Chem. **7**, 514, 1903; auch Trans. Amer. Electrochem. Soc. **4**, 55, 1903.
41) v. Hübl, Mitth. des k. und k. militärgeograph. Inst. **6**, 51, 1886.
42) Swan, Journ. Soc. Chem. Industry **20**, 663, 1901.
43) Kiliani, Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 1885, S. 249; vgl. auch Woolsey McJohnson, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **2**, 171, 1901.
44) Addicks, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **5**, 119, 1904. Vgl. auch die Diskussion, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **4**, 74, 1903.
45) Vgl. Electrical Review **43**, 861, 1903; Ztschr. f. Elektrochem. **3**, 253, 1896.
46) Vgl. Electrician **44**, 543, 1899—90.
47) Schützenberger, Compt. rend. **86**, 1265, 1878.
48) Wiedemann, Pogg. Ann. [2] **6**, 81, 1879. Vgl. dazu Schützenberger, Bull. Soc. chim. [2], **31**, 291, 1879.
49) Benedicks, Metallurgie **4**, 1, 1907.
50) Vgl. Schützenberger, Compt. rend. **86**, 1397, 1878.
51) Hampe, Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuß. Staate **21**, 218, 1873.
52) Proc. Roy. Soc. London **56**, 64, 1894.
53) Ztschr. anorg. Chem. **29**, 271, 1902.
54) Holborn und Wien, Wied. Ann. **47**, 107, 1892; **56**, 360, 1895.
55) Holborn und Day, Ann. der Phys. [4] **2**, 523, 1900; **4**, 99, 1901.
56) Glaser, Metallurgie **1**, 103, 121, 1904.
57) Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. **67**, 190, 1895.
58) Heyn, Mitt. aus der Kgl. Techn. Versuchsanstalt 1900, S. 315—329; Ztschr. anorg. Chem. **39**, 11, 1904. Vgl. auch Dejean, Revue de Métall **3**, 233, 1906.
59) T. W. Richards, Ztschr. phys. Chem. **42**, 617, 1903.
60) J. W. Richards, Journ. Franklin Inst., Mai 1897.
61) Féry, Ann. chim. phys. [7] **28**, 428, 1903.
61a) v. Wartenberg, Ztschr. anorg. Chem. **56**, 331, 1907.
62) Regnault, Ann. chim. phys. [2], **73**, 5, 1840.

63) Bède, Mém. couronnées par l'Acad. roy. de Belgique **27**, 1856.
64) Tomlinson, Proc. Roy. Soc. London **37**, 107, 1884.
65) Schüz, Wied. Ann. **46**, 177, 1892.
66) Waterman, Phil. Mag. [5] **40**, 419, 1895.
67) Naccari, Atti d. r. Acad. d. Scienze d. Torino **23**, 119, 1887.
68) Behn, Wied. Ann. **66**, 237, 1898.
69) Tilden, Proc. Roy. Soc. London **66**, 244, 1900.
70) Schmitz, Proc. Roy. Soc. London **72**, 177, 1904.
71) Bartoli und Stracciati, Rend. d. reale Ist. Lomb. II, **28**, 5, 1895; auch Gazz. chim ital. **25** (I), 389, 1893.
72) Trowbridge, Science **8**, 6, 1898.
73) Behn, loc. cit. (68), und auch Ann. der Phys. [4] **1**, 266, 1900.
74) Le Verrier, Compt. rend. **114**, 909, 1892.
75) Fizeau, Compt. rend. **68**, 1125, 1869.
76) Matthiessen, Pogg. Ann. **128**, 512, 1866; **130**, 50, 1867.
77) Le Chatelier, Compt. rend. **108**, 1096, 1889.
78) Stewart, Proc. Roy. Soc. London **53**, 151, 1893.
79) Gray, Proc. Roy. Soc. London **56**, 199, 1894.
80) Jaeger und Diesselhorst, Sitzber. d. Kgl. preuß. Akad. **38**, 719, 1899.
81) Hampe, Chem.-Ztg. **16**, 1726, 1892.
82) Haber, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 390, 1903.
83) Vgl. Ztschr. f. Instrumentenkunde **23**, 113, 1903.
84) Swan und Rhodin, Proc. Roy. Soc. London **56**, 64, 1894.
85) Addicks, Electrochem. Industry **1**, 580, 1903.
86) Rydberg, Ztschr. phys. Chem. **33**, 353, 1900.
86a) Auerbach, Ann. d. Phys. [4] **3**, 108, 1900.
87) Richards, Collins und Heimrod, Ztschr. phys. Chem. **32**, 321, 1900.
88) Kannonikoff, Journ. f. prakt. Chem. **31**, 338, 1885; Gladstone, Proc. Roy. Soc. London **60**, 140, 1896.
89) Drude, Wied. Ann. **39**, 537, 1890. Vgl. Kundt, Wied. Ann. **34**, 469, 1888.
90) Vgl. van Aubel, Ztschr. phys. Chem. **30**, 566, 1899.
91) G. Meyer, Ztschr. phys. Chem. **7**, 477, 1891.
92) Haber, Ztschr. phys. Chem. **41**, 399, 1902.
93) Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. **57**, 376, 1890.
94) Heycock und Neville, ebendaselbst **61**, 888, 1892.
95) Vgl. Abegg, Ztschr. anorg. Chem. **39**, 330, 1904.
96) Werner, Ztschr. anorg. Chem. **15**, 1, 1897.
97) V. und C. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 1112; 1283, 1879.
98) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **2**, 491, 1888.
99) Van't Hoff und Reicher, Ztschr. phys. Chem. **3**, 202, 1889.
100) Vgl. Arrhenius, loc. cit. (98); Abegg, Ahrens' Sammlung chem.-techn. Vorträge **8**, 227, 1903; B. D. Steele, Ztschr. phys. Chem. **40**, 734, 1902.
101) Vgl. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chem., Bd. II, S. 603.
102) Vgl. hier die älteren Arbeiten; van't Hoff und Reicher, Ztschr. phys. Chem. **3**, 199, 1889; Strindberg, Ztschr. phys. Chem. **14**, 162, 1894; Holland, Wied. Ann. **50**, 349, 1893; Isaachsen, Ztschr. phys. Chem. **8**, 145, 1891; E. Wiedemann, Brit. Assoc. Reports 1887, S. 346.
103) Donnan, Bassett und Fox, Journ. Chem. Soc. **81**, 939, 1902.
104) Kohlschütter, Ber. deutsch. Chem. Ges. **37**, 1153, 1904. Vgl. auch Kohlschütter und Kutscheroff, ebendaselbst, S. 3044.
104a) G. N. Lewis, Ztschr. phys. Chem. **52**, 224, 1905; **56**, 223, 1906; F. G. Donnan, Ztschr. phys. Chem. **53**, 317, 1905.
105) Ley, Ztschr. phys. Chem. **22**, 77, 1897.
106) Castoro, Gazz. chim. ital. **28** (II), 317, 1898.
107) Naumann, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 999, 1899.
108) Labendzinski, Dissertation, Breslau (1904); Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 77, 1904.
109) Calame, Ztschr. phys. Chem. **27**, 401, 1898.
110) Vgl. Jones und Chambers, Amer. chem. Journ. **23**, 103, 1900; **31**, 303, und Jones und Getman, Ztschr. phys. Chem. **46**, 247, 1903.

111) Biltz, Ztschr. phys. Chem. **40**, 199, 1902.
112) Kohlrausch, Sitzber. d. kgl. preuß. Akad. **42**, 1026, 1901.
113) Wied. Ann. **66**, 785, 1898. Vgl. auch Kohlrausch und Holborn, „Leitvermögen," S. 200; und Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, „Phys.-chem. Tabellen".
114) Vgl. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 199, 1879.
115) Steele, Ztschr. phys. Chem. **40**, 721, 1902.
116) Wilsmore, Ztschr. phys. Chem. **35**, 291, 1900.
117) Neumann, Ztschr. phys. Chem. **14**, 193, 1894.
118) Christy, Amer. Chem. Journ. **27**, 354, 1902. Vgl. hierselbst, Zitat nach A. v. Öttingen, Chem. and Metall. Soc. of S. Africa, Jan.—Febr., 1899.
119) Spitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 345, 391, 1905.
120) Oswald, Ztschr. phys. Chem. **11**, 501, 1893.
121) Vgl. sein „Grundriß der Elektrochemie" (Wien 1905).
122) Vgl. Wiedemann, „Elektrizitätslehre", II, S. 309.
123) Gockel, Wied. Ann. **24**, 618, 1885.
124) Heald, Botanical Gazette (Chicago), **22**, 125, 1896.
125) Kahlenberg und Tree, Bot. Gazette **22**, 181, 1896.
126) Paul und Krönig, Ztschr. phys. Chem. **21**, 435, 1896; vgl. auch Richet, Compt. rend. **97**, 1004, 1883, und Green, Ztschr. f. Hygiene **13**, 494.
127) Loeb, Arch. f. d. ges. Physiol. **88**, 68, 1901.
128) Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 569, 1903.
129) Le Chatelier, Compt. rend. **98**, 814, 1884.
130) Engel, Bull. Soc. Chim. [3] **1**, 693, 1889.
131) Küster und Crotogino, Ztschr. anorg. Chem. **23**, 87, 1900.
132) v. Bolton, Ztschr. f. Elektrochem. **2**, 185, 1895.
133) Le Blanc, Ztschr. phys. Chem. **12**, 344, 1893.
134) Jahn, Ztschr. phys. Chem. **18**, 399, 1895.
135) Coehn, Ztschr. phys. Chem. **38**, 614, 1901.
136) Abel, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 268, 1903.
137) Freudenberg, Ztschr. phys. Chem. **12**, 97, 1893.
138) Denso, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 463, 1903.
139) Kiliani, Berg- und Hüttenmänn. Ztg. Jahrg. 1883, S. 375.
139a) Foerster, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 3029, 1906; vgl. auch Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 561, 1907.
140) Heidenreich, Ber. deutsch. chem. Ges. **29**, 1585, 1896.
141) Revay, Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 313, 329, 1898.
142) Küster und v. Steinwehr, Ztschr. f. Elekrochem. **4**, 451, 1898.
143) Pollock, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 911.
144) Brunck, Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 1604, 1901.
145) Root, Journ. Phys. Chem. **7**, 428, 1903.
145a) Foerster, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 3, 1908.
146) Über das Absorptionsspektrum, vgl. Eder, Wien. Sitzber. 110 (II), 1103.
147) Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. **72**, 109, 1857.
148) Kane, Ann. chim. phys. [2] **72**, 283, 1839.
149) Malaguti und Sarzeau, Ann. chim. phys. [3] **9**, 438, 1843.
150) Dawson und Mc Crae, Journ. Chem. Soc. **77**, 1239, 1900.
151) Bonsdorff, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 2322, 1903 und Ztschr. anorg. Chem. **41**, 132, 1904.
152) Koelichen, Ztschr. phys. Chem. **33**, 129, 1900.
153) Bouzat, Compt. rend. **134**, 1310, 1902; Ann. chim. phys. [7] **25**, 309, 1903.
154) Reychler, Bull. Soc. chim. (3) **13**, 387, 1895; Ber. deutsch. chem. Ges. **28**, 555, 1895.
155) Immerwahr, Ztschr. anorg. Chem. **24**, 269, 1900.
156) Konowalow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 910, 1899.
157) Gaus, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 236, 1900. Vgl. auch Perman, Journ. Chem. Soc. **81**, 487, 1902.
158) Locke und Forssall, Amer. Chem. Journ. **31**, 268, 1904.
159) Dawson und Mc Crae, Journ. Chem. Soc. **77**, 1239, 1900; **80**, 1072, 1901.
159a) Dawson, Journ. Chem. Soc. **89**, 1666, 1906.

160) Bouzat, Compt. rend. **134**, 1216, 1902; Ann. chim. phys. [7] **29**, 305, 1903.
161) Bouzat, Compt. rend. **135**, 292, 534, 1902. Auch Annales (loc. cit.).
162) Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen, welche im Laboratorium des Verfassers ausgeführt worden sind.
163) Strecker, Lieb. Ann. **75**, 29, 1850.
164) Bruni und Fornara, Rend. Accad. Lincei [5a] **13** (2), 26, 1904.
165) Ley, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 954, 1904.
166) Curtius und Schulz, Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 3041, 1890.
166a) Ley und Krafft, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 697, 1907.
167) Rosenheim und Loewenstamm, Ztschr. anorg. Chem. **34**, 62, 1903.
168) Kohlschütter, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 1151, 1903.
168a) Rosenheim und Stadler, Ztschr. anorg. Chem. **49**, 1, 1906.
168b) Kohlschütter und Brittlebank, Lieb. Ann. **349**, 232, 1906.
169) Rose, Pogg. Ann. **20**, 150, 1830.
170) Kane, siehe Nr. 148; Sabbatini, Ann. chim. Farm. **26**, 337; Bouzat (loc. cit. Nr. 160).
171) Ritthausen, Journ. f. prakt. Chem. **59**, 369.
172) Richards, Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 3790, 1890.
173) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 246, 1842.
174) Saglier, Compt. rend. **102**, 1552, 1885.
175) Richards und Shaw, Amer. Chem. Journ. **15**, 642, 1893.
176) Richards und Merigold, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 245, 1898.
177) Berthemot, Journ. de Phys. **15**, 445; Pozzi-Escot, Compt. rend. **130**, 90, 1900.
178) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **2**, 353, 1870.
179) Richards und Oenslager, Amer. Chem. Journ. **17**, 297, 1895.
180) Kohlschütter, Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 1153, 1904.
180a) Silberrad, Chem Centralblatt, 1905 (I), 207.
181) Rammelsberg, Pogg. Ann. **48**, 162, 1839.
181a) Böhm, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 326, 1905.
182) Litterscheid, Arch. der Pharm. **239**, 336, 1901.
182a) Horn, Amer. chem. Journ. **37**, 467, 1907.
183) Meitzendorff, Pogg. Ann. **56**, 92, 1842.
184) Schmidt, Arch. der Pharm. **236**, 246, 1898; Malmberg, ebendaselbst, **236**, 248, 1898.
185) Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 92, 1841.
186) Rammelsberg, Pogg. Ann. **44**, 569, 1838.
187) Roscoe, Lieb. Ann. **121**, 346, 1862.
188) Newman (?). (Unsichere Quellenangabe.)
189) Mendelejew, Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 422, 1870 (Referat).
190) Andrée, Compt. rend. **100**, 1138, 1885.
190a) Horn und Taylor, Amer. chem. Journ. **32**, 253, 1904.
190b) Horn, Amer. chem. Journ. **38**, 475, 1907.
191) Graham, Liebigs Ann. **29**, 32, 1839.
192) Péchard, Compt. rend. **136**, 504, 1903.
193) Foerster und Blankenberg, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 4428, 1906.
194) Peligot, Compt. rend. **53**, 209, 1861.
195) Schiff, Lieb. Ann. **123**, 1, 1862.
196) Favre, Ann. chem. phys. [3] **10**, 116.
197) Hofmann, Ztschr. anorg. Chem. **14**, 263, 1897.
198) Schiff, Lieb. Ann. **123**, 42, 1862.
199) Schütte, Compt. rend. **42**, 1267, 1856.
200) Ann. chim. phys. [3] **9**, 431, 1843.
201) Schuyten, Bull. Acad. Belg. [3] **37**, 649, 1899.
202) Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. **67**, 430, 1856.
203) Seubert und Rauter, Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 2821, 1892.
203a) Horn, Amer. Chem. Journ. **35**, 271, 1906.
204) Foerster, Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 1492, 3412, 1892.
205) Schiff. (Quellenangabe unsicher.)
206) Guareschi, Chem. Centralbl. 1897 (I), 368.
207) Bullnheimer und Seitz, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 817, 1900.
208) Richards und Whitridge, Amer. Chem. Journ. **17**, 145, 1895.

208a) Joannis, Compt. rend. **138**, 1498, 1904.
209) Lang, Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 1578, 1888.
210) Varet, Compt. rend. **112**, 390, 622, 1891.
211) Pfeiffer und Pimmer, Ztschr. anorg. Chem. **48**, 98, 1905.
212) Varet, Compt. rend. **124**, 1156, 1897.
213) Litterscheid, Arch. der Pharm. **240**, 74, 1902.
214) Großmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 1253, 1904.
215) Reitzenstein, Ztschr. anorg. Chem. **18**, 253, 1898.
216) Jörgensen? (Quellenangabe unsicher.)
217) Litterscheid, Arch. der Pharm. **242**, 37, 1904.
218) Litterscheid, Arch. der Pharm. **240**, 386, 1902.
219) Lachowicz, Wiener Monatsh. **10**, 889, 1889.
220) Borsbach, Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 431, 1890.
221) Werner, Ztschr. anorg. Chem. **21**, 201, 1899.
221a) Großmann und Schück, Ztschr. anorg. Chem. **50**, 1, 1906.
222) Rathke, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 297, 1884.
222a) Debus, Lieb. Ann. **82**, 262, 1852.
223) Joannis, Compt. rend. **136**, 615, 1903; **125**, 948, 1897.
223a) Thomsen, Oversigt over det kg. Danske Vidensk. Selskabs Forhandlinger, 1867, S. 225. Vergl. auch Kurnakow, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 207, 1898.
223b) Tschugaeff, Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 1479, 1904; **38**, 2899, 1905.
224) Kohlrausch und Rose, Wied. Ann. **50**, 127, 1893.
225) Zenghelis, Ztschr. phys. Chem. **12**, 298, 1893.
226) Denigès, Compt. rend. **108**, 568, 1889; Bull. Soc. chim. [3[**11**, 1024, 1894.
227) Sabatier, Compt. rend. **118**, 980, 1894; Revue internat. Falsific. **7**, 101, 1894.
227a) Flanigen, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 455, 1907.
228) Söderbaum, Ber. deutsch. chem. Ges. **30**, 902, 3014, 1897.
229) Ebler, Ztschr. anorg. Chem. **47**, 371, 1905.
230) Jaeger, Ztschr. anorg. Chem. **27**, 22, 1901.
231) v. Helmholt, Ztschr. anorg. Chem. **3**, 115, 1893.
232) Ditte, Ann. chim. phys. [5] **22**, 561, 1881; Engel, Compt. rend. **106**, 273, 1888; **107**, 178, 1888; Sabatier, Compt. rend. **106**, 1724, 1888; **107**, 40, 1888.
233) Naumaun, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 999, 1899.
234) Neumann, Wien. Monatsh. **15**, 489, 1894.
235) Meyerhoffer, Wien. Monatsh. **13**, 716, 1892; Sitzber. Wien. Akad. **101**, IIb, 599, 1892. Vgl. auch Chassevant, Compt. rend. **113**, 646, 1891.
236) Meyerhoffer, Ztschr. phys. Chem. **5**, 98, 1890.
237) Hautz, Lieb. Ann. **66**, 280, 1848; vgl. Chassevant, Ann. chim. phys. [6] [**30**, 5, 1893.
238) Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. **19**, 449, 1840; Graham, Lieb. Ann. [**29**, 32, 1839.
239) Mitscherlich, Ann. chim. phys. [2] **73**, 384, 1840.
240) Meyerhoffer, Ztschr. phys. Chem. **3**, 339, 1889.
241) Wells und Dupee, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 300, 1894.
241a) Kurnakow, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 207, 1898.
241b) Cambi, Atti R. Accad. dei Lincei [5], **16**, I, 1403.
242) Donnan, Ztschr. phys. Chem. **53**, 317, 1905.
243) Jones, „Hydrates in Solution", Veröffentlichung Nr. 60 der Carnegie-Institu- [tion zu Washington.
243a) Buckton, Ann. chem. Pharm. **84**, 270, 1852.
244) Kohlschütter, Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 3044, 1904.
245) Sabatier, Compt. rend. **118**, 1260, 1894.
246) de Koninck, Ztschr. angew. Chem., Jahrg. 1888, S. 507.
247) Kurnakow und Sementschenko, Ztschr. anorg. Chem. **19**, 335, 1899.
248) Wells und Walden, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 304, 1894.
248a) Großmann und Schück, Ztschr. anorg. Chem. **50**, 21, 1906.
248b) Ranfaldi, Chem. Centralbl. 1906 (II), 998.
249) Rieger, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 863, 1901.
250) Archibald, Trans. und Proc. Nova Scotia Inst. Science **9**, 307, 1897 8.
251) Jones und Caldwell, Amer. Chem. Journ. **25**, 349, 1901. Vgl. auch Kistiakowski, Ztschr. phys. Chem. **6**, 103, 1890.

252) Noyes, Ztschr. phys. Chem. **6**, 257, 1890.
253) Koppel, Ztschr. phys. Chem. **42**, 1, 1902.
254) Przibylla, Ztschr. anorg. Chem. **15**, 419, 1897.
255) Berzelius, Lehrbuch.
256) Vauquelin, Journ. de Phys. **9**, 230; Bonnet, Pogg. Ann. **37**, 300, 1836.
257) Vanino, Chem. Centralbl. 1899 (II), 930.
258) Kremann, Ztschr. anorg. Chem. **33**, 93, 1903.
259) Rössing, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 407, 1900.
260) Peltzer, Lieb. Ann. **128**, 180, 1863; Vohl, Journ. f. prakt. Chem. [1] **102**, 32, 1867; Heumann, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 748, 1873; Privoznik, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 1291, 1873; Bloxam, Journ. Chem. Soc. **18**, 94, 1865; Gescher, Lieb. Ann. **141**, 350; **143**, 375, 1867; Hofmann u. Höchtlen, Ber. chem. Ges. **36**, 3090, 1903; Biltz u. Herms, Ber. chem. Ges. **40**, 974, 1907.
261) Luther und Krsnjavi, Ztschr. anorg. Chem. **46**, 170, 1905.
261a) Wood und Jones, Chem. Centralbl. 1907 (II), 782.
262) Küster, Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 112, 1897.
263) Masson und Steele, Journ. Chem. Soc. **75**, 725, 1899.
264) Kahlenberg, Ztschr. phys. Chem. **17**, 577, 1795.
265) Roszkowski, Ztschr. anorg. Chem. **14**, 1, 1897.
266) Werter, Jahresber. 1844, S. 432; Masson und Steele, loc. cit. (263); Bullnheimer und Seitz, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 2347, 1899; **33**, 817, 1900.
266a) Abegg und Schäfer, Ztschr. anorg. Chem. **45**, 293, 1905.
266b) Ley und Werner, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 2177, 1906; **40**, 705, 1907.
267) Wells und Hurlburt, Ztschr. anorg. Chem. **10**, 157, 1895.
268) Déherain, Compt. rend. **55**, 808, 1862.
269) Wells, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 306, 1894.
270) Goßner, Ztschr. f. Krist. **38**, 501, 1904.
271) Rosenheim und Steinhäuser, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 103, 1900; Brun, Compt. rend. **114**, 667, 1892.
271a) Arbusow, Chem. Centralbl. 1906 (II), 750.
272) Leblanc, Compt. rend. **30**, 483, 1850, Berthelot, Ann. chim. phys. [3] [**46**, 488, 1856.
273) Jones, Amer. Chem. Journ. **22**, 287.
274) Kunschert, Ztschr. anorg. Chem. **41**, 359, 1904. Vgl. auch Kistiakowsky, Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 71, 1902 (Referat).
275) Treadwell und v. Girsewald, Ztschr. anorg. Chem. **38**, 92, 1904.
276) Vgl. Mohr, Lieb. Ann. **94**, 198, 1855; **95**, 118, 1855 (Liebig); Steinbeck, Ztschr. f. anal. Chem. **8**, 8, 1869; Parkes, „Notes on Assaying", S. 164.
277) Großmann und v. der Forst, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 94, 1905.
278) Dufau, Compt. rend. **36**, 1099, 1853; vgl. auch Lallemand, Compt. rend. **58**, 750, 1864.
279) Vgl. hier Rammelsberg, Pogg. Ann. **42**, 131, 1837; **85**, 145, 1852; auch Lallemand, loc. cit. (278).
280) Itzig, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 106, 1901.
281) Großmann, Ztschr. anorg. Chem. **37**, 407, 1903.
282) Wells, Amer. Chem. Journ. **28**, 262, 1902.
283) Vgl. Dammer, Handbuch der anorg. Chem. II 2, S. 692.
284) Newbery, Amer. Chem. Journ. **14**, 232, 1892.
285) Rammelsberg, Pogg. Ann. **67**, 391, 1846.
286) Rosenheim und Steinhäuser, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 72, 1900.
287) Bayley, Journ. Chem. Soc. **39**, 362, 1881.
288) Shinn, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 947, 1904.
289) Bodländer und Idaszewski, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 161, 1905.
290) Schneider, Pogg. Ann. **138**, 311, 1869.
290a) Milbauer, Ztschr. anorg. Chem. **42**, 433, 1904.
290b) Claesson, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 409, 1881.
290c) Rosenheim und Davidsohn, Ztschr. anorg. Chem. **41**, 231, 1904.
291) Schuster, Proc. Roy. Soc. London **55**, 84, 1893.
292) Gannon, Proc. Roy. Soc. London **55**, 66, 1893.
293) Vgl. M. Traube, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1885, 1887.

294) Vgl. Engler und Weißberg, „Kritische Studien über die Autoxydation" (Braunschweig 1904).
295) Odling, Journ. Chem. Soc. **9**, 291, 1857; Berthelot, Mécanique chimique, Bd. II, S. 524; Engel, Compt. rend. **121**, 528, 1895.
296) Goyder, Chem. News **69**, 268, 1894.
297) Millon, Ann. chim. phys. [3] **6**, 95, 1842; Journ. f. prakt. Chem. **29**, 338, 1843.
298) Veley, Chem. News **59**, 303. 1889; **63**, 3, 1891; Proc. Roy. Soc. London **48**, 458, 1890.
299) Vgl. Ihle, Ztschr. phys. Chem. **19**, 577, 1895.
300) Burch und Veley, Proc. Roy. Soc. London **48**, 460, 1890.
301) Ackworth und Armstrong, Journ. Chem. Soc. **2**, 54, 1877.
302) Higley, Amer. Chem. Journ. **17**, 18, 1895.
303) Freer und Higley, Amer. Chem. Journ. **15**, 71.
304) Montemartini, Gazz. chim. ital. **22** (I), 397, 1892.
305) Lunge, Chem. Industrie **9**, 47, 1886.
306) Pickering, Journ. Chem. Soc. **33**, 112, 1878.
307) Baskerville, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 904, 1895; **18**, 942, 1896.
307a) Van Deventer, Chem. Centralbl. 1905 (I), 992; 1906 (II), 1107.
307b) Sluiter, Chem. Centralbl. 1906 (I), 903.
308) Carnelley, Journ. Chem. Soc. **30**, 1, 1876; Reichardt, Arch. der Pharm. **202**, 513, 1873; Wagner, Dinglers polytechn. Journ. **221**, 259, 1876.
309) Tilden, Soc. Chem. Industry **5**, 84, 1886; vgl. auch Ost, Chem.-Ztg. **26**, 845, 1902.
310) Müller und Weber, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 965, 1903.
311) Humphry Davy, Phil. Trans. Roy. Soc. London 1824, Pt. I., S. 151.
312) Le Blanc und Schick, Ztschr. phys. Chem. **46**, 213, 1903; Brochet und Petit, Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 909, 1904.
313) Vogel, Journ. f. prakt. Chem. **14**, 107, 1838; Lunge, loc. cit. (305).
314) Neumann und Streintz, Wien. Monatsh. **12**, 642, 1891.
315) Graham, Phil. Mag. [4] **32**, 523, 1866.
316) Leduc, Compt. rend. **136**, 1254, 1903.
317) Beilby und Henderson, Journ. Chem. Soc. **79**, 1245, 1901.
318) Sabatier und Senderens, Compt. rend. **114**, 1429, 1892.
319) Dieselben, Compt. rend. **120**, 618, 1895.
320) Dieselben, Compt. rend. **115**, 236, 1892.
321) Dieselben, Compt. rend. **116**, 756, 1893.
322) Abegg und Pick, Ztschr. anorg. Chem. **51**, 1, 1906.
323) Wöhler, Lieb. Ann. **105**, 360, 1858.
324) Carrara und Vespignani, Gazz. chim. ital. **30** (II), 35, 1900.
325) Kahlenberg, Davis und Fowler, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 1, 1899.
326) Ley, Ztschr. phys. Chem. **30**, 193, 1899.
326a) Deussen, Ztschr. anorg. Chem. **44**, 408, 1905.
327) Balbiano, Gazz. chim. ital. **14**, 74, 1884.
328) Brun, Compt. rend, **109**, 66, 1889.
329) Richards, Proc. Amer. Acad. Arts. Sciences **25**, 215, 1891.
330) Sabatier, Compt. rend. **125**, 101, 1897.
331) Sabatier, Compt. rend. **125**, 175, 1897; **129**, 211, 1899.
332) Mailhe, Compt. rend. **133**, 226, 1901; **134**, 42, 233, 1902; Recoura, Compt. rend. **132**, 1414, 1901; André, Compt. rend. **132**, 1563, 1901.
333) Miller und Kenrick, Trans. Roy. Soc. Canada, Second Series, Bd. **8**, Teil 3, S. 35, 1901—02.
334) Wislicenus, Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 3151, 1898; derselbe und Stoeber, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 539, 1902.
335) Schaer, Arch. der. Pharm. **238**, 42, 279, 1900; **239**, 610, 1901. Ber. deutsch. chem. Ges. **2**, 730, 1869; **3**, 21, 1870.
336) Vgl. Gattermann, Hölzle und Johnson, Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 1075, 1892; Bösler, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 327, 1881; Breuer und Zincke, Ber. deutsch. chem. Ges. **13**, 639, 1880; Fischer, Lieb. Ann. **211**, 229, 1882; Habermann und Hönig, Wien. Monatsh. **5**, 208, 1884.
337) Joannis, Compt. rend. **125**, 948, 1897.

338) Schönbein, Ber. Akad. Wiss. Berlin 1856, S. 580; vgl. auch Berthelot, Compt. rend. **56**, 1170, 1863.
339) J. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 3952, 1902.
340) Loew, Journ. f. prakt. Chem. (2) **18**, 298, 1878.
340a) Levi und Bettoni, Gazz. chim. ital. 35 (I), 320, 1905.
341) Traube und Biltz, Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 3130, 1904.
342) L. Meyer und Binnecker, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 3058, 1887.
343) Titoff, Ztschr. phys. Chem. **45**, 641, 1903.
344) Vgl. Morel, Journ. Pharm. Chim. [6] **21**, 177, 1905.
345) Ostwald, Ztschr. phys. Chem. **2**, 145, 1888.
346) Price, Ztschr. phys. Chem. **27**, 474, 1898.
347) Brode, Ztschr. phys. Chem. **37**, 257, 1901.
348) Bredig und Brown, Ztschr. phys. Chem. **46**, 502, 1903.
349) Sabatier und Senderens, Compt. rend. **130**, 250; 1559, 1900; **133**, 321, 1901; **134**, 689, 1902; **135**, 225, 1903; **136**, 738, 921, 983, 1903; **137**, 301, 1903.
350) Hantzsch und Blagden, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 2544, 1900.
350a) Vgl. u. a. Ber. deutsch. chem. Ges. **38**, 2111, 2120, 2211, 1905; **39**, 622, 1693, 1906.
350b) Goldberg, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 1691, 1906.
351) Rayman und Sulč, Ztschr. phys. Chem. **21**, 481, 1897.
352) Drucker, Ztschr. phys. Chem. **36**, 178, 1901.
353) Levol, Ann. chim. phys. [2] **65**, 320, 1837; Herrman, Chem. Ind. **30**, 152, 1907.
354) Baubigny und Rivals, Compt. rend. **137**, 753, 1903.
355) Noch nicht veröffentlichte Versuche, welche im Laboratorium des Verfassers ausgeführt worden sind. Vergl. E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 76, 1908.
356) Braun, Ztschr. f. Chemie 1867, S. 568; Jahresber. 1867, S. 301.
357) Biddle, Amer. Chem. Journ. **26**, 377, 1901.
358) Sabatier, Compt. rend. **125**, 301, 1897.
359) Petersen, Ztschr. phys. Chem. **4**, 396, 1889.
360) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie (Thermochemie).
361) Ewan, Proc. Roy. Soc. London **56**, 286, 1894.
362) Müller, Ann. der Phys. [4] **12**, 767, 1903.
363) Ostwald, Ber. der. Sächs. Akad. **18**, 281, 1892.
364) Knoblauch, Ann. der Phys. [3] **43**, 738, 1891; Ewan, Phil. Mag. [5] **33**, 317, 1892; Grünbaum, Ann. der Phys. [4] **12**, 1004, 1903; Müller, loc. cit. (362).
365) Magnanini, Rend. dei Lincei [4] **7**, II, 308, 356, 1891.
366) Vgl. Hartley, Trans. Roy. Dublin Soc. [2] **7**, 253, 1900; Sabatier, Compt. rend. **118**, 1042, 1144, 1260, 1894; Müller, loc. cit. (362).
366a) Moore, Ztschr. phys. Chem. **55**, 641, 1906.
367) Eder, Sitzber. Wien. Akad. **110**, II (a), 1103, 1901.
368) Vaillant, Ann. chim. phys. [7] **28**, 213, 1903.
369) Carrara und Minozzi, Gazz. chim. ital. **27** (II), 455, 1897.
370) Jones und Uhler, Amer. Chem. Journ. **37**, 126, 244, 1907.
370a) Byk, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 1243, 1906.
392) Wurtz, Compt. rend. **18**, 702, 1844; Ann. chim. phys. [3], **11**, 250, 1844.
393) Schützenberger, Compt. rend. **69**, 196, 1869.
394) Berthelot, Compt. rend. **89**, 1005, 1879.
395) Vgl. Wurtz, Compt. rend. **90**, 22, 1880.
396) Mylius und Fromm, Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, 647, 1894.
397) Mauro, Ztschr. anorg. Chem. **2**, 25, 1892.
398) Poulenc, Compt. rend. **116**, 1446, 1893.
399) Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 28, 1824.
400) Lupton, Chem. News **30**, 233; Gröger, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 154, 1901.
401) Wöhler, Lieb. Ann. **130**, 373, 1864; Péan de St. Gilles, Ann. chim. phys. [3] **42**, 38, 1854; Rosenfeld, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 954, 1879.
402) Playfair und Joule, Chem. Soc. Memoirs **2**, 401, 1845; **3**, 57, 1848.
403) Carnelley, Journ. Chem. Soc. **33**, 273, 1878.
404) Carnelley und Williams, Journ. Chem. Soc. **37**, 125, 1880.
405) Biltz und V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 725, 1889; V. und C. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 609, 1112, 1185, 1292, 1879.

405a) Rügheimer und Rudolfi, Lieb. Ann. **339**, 311, 1905.
405b) Beckmann, Ztschr. anorg. Chem. **55**, 179, 1907.
406) Lescoeur, Ann. chim. phys. [7] **2**, 97, 1894; Haywood, Journ. Phys. Chem. **1**, 411, 1897.
407) Vgl. auch Hunt, Amer. Journ. Science [2] **49**, 154, 1870.
408) Regnault, Ann. chim. phys. [3[**1**, 129, 1841.
408a) Thompson, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 731, 1906.
409) Bancroft, Ztschr. phys. Chem. **10**, 394, 1892.
410) Sandmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1633; 2650, 1884; Denigès, Compt. rend. **108**, 567, 1889.
411) Renault, Compt. rend. **57**, 329, 1864.
412) Bödeker, „Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen" (Leipzig 1860).
413) Berthemot, Ann. chim. phys. **44**, 385, 1830; Renault, loc. cit. (411); Bodländer und Störbeck (Nr. 32).
414) Duflos, Lieb. Ann. **39**, 253, 1841; Soubeiran, Journ. de Phys. **13**, 427.
415) Spring, Ztschr. anorg. Chem. **27**, 308, 1901.
416) Carnelley und O'Shea, Journ. Chem. Soc. **45**, 409, 1884.
417) Regnault, Pogg. Ann. **53**, 60, 243, 1841.
418) Kohlrausch und Rose, Ztschr. phys. Chem. **12**, 241, 1893.
418a) Friedel, Ann. der Phys. [4] **18**, 1031, 1905.
419) Jacquemin, Bull. Soc. chim. [2] **43**, 556, 1885; Varet, Compt. rend. **110**, 147, 1890.
420) Varet, Compt. rend. **121**, 598, 1895.
421) Meitzendorff, Pogg. Ann. **56**, 63, 1842.
422) van Name, Amer. Journ. Science [4] **10**, 451, 1900; **13**, 20, 1902.
423) Frémy, Ann. chim. phys. [3] **23**, 391, 1848.
424) Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. **19**, 450, 1840.
425) Gröger, Ztschr. anorg. Chem. **31**, 326, 1902.
426) Mitscherlich, loc. cit. (424); Böttger, Lieb. Ann. **39**, 176, 1841, und Journ. f. prakt. Chem. **90**, 163, 1863.
427) Russell, Chem. News **68**, 308, 1894.
428) Clarke, Constants of Nature (Washington 1888).
429) Kopp, Lieb. Ann., Suppl. III, 1, 289, 1864—65.
430) Guntz und Bassett, Bull. Soc. chim. [3] **35**, 201, 1906.
431) Rose, Pogg. Ann. **120**, 1, 1863.
432) Winkelblech, Lieb. Ann. **21**, 34, 1837; Spring, Bull. Soc. chim. [3] **41**, 492, 1884; Rose, Pogg. Ann. **28**, 157, 1836; Bodländer und Idaszweski, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 161, 1905.
433) Hittorf, Pogg. Ann. **84**, 1, 1851.
434) Pickering, Journ. Chem. Soc. **39**, 401, 1881.
435) Neumann, Ber. deutsch. chem. Ges. **6**, 748, 1873.
436) Bellati und Lussana, Atti Inst. venet. [6] **7**, 9, 1889.
437) Roeßler, Ztschr. anorg. Chem. **9**, 50, 1895.
438) Bodländer und Idaszewski, loc. cit. oben (Nr. 432).
439) Schröder, Neues Jahrbuch für Mineral. 1875, S. 473.
440) Bellati und Lussana, Atti dell. Inst. Veneto [6] **7**, 1051, 1888—89.
441) Mourlot, Compt. rend. **124**, 768, 1897.
442) Schneider, Pogg. Ann. **152**, 471, 1874.
442a) Pélabon, Compt. rend. **140**, 1389, 1905.
443) Fabre, Ann. chim. phys. [6] **10**, 505, 1887.
443a) Margottet, Compt. rend. **85**, 1142, 1877.
443b) Brauner, Monatsh. f. Chem. **10**, 411, 1889.
444) Fabre, Ann. chim. phys. [6] **14**, 118, 1888.
444a) Chikashigé, Ztschr. anorg. Chem. **54**, 50, 1907.
445) Schrötter, Lieb. Ann. **37**, 136, 1841; Warren, Chem. News **55**, 155, 1887; Guntz und Bassett, Nr. 430.
446) Grove, Phil. Mag. [3] **19**, 100, 1841.
447) Aslanoglou, Chem. News **64**, 313, 1891.
447a) Fitzgerald, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 656, 1907.

448) Rose, Pogg. Ann. **6**, 206, 1826; **24**, 295, 1832.
449) Rubenovitch, Compt. rend. **128**, 1398, 1899.
450) Hvoslef, Lieb. Ann. **100**, 100, 1856.
451) Abel, Journ. Chem. Soc. **18**, 249, 1865.
451a) Heyn und Bauer, Ztschr. anorg. Chem. **52**, 129, 1907.
452) Granger, Compt. rend. **117**, 231, 1893; vgl. Cross und Higgins, Journ. Chem. Soc. **35**, 249, 1879.
453) Schrötter, Sitzber. Wien. Akad. **2**, 304; Maronneau, Compt. rend. **128**, 936, 1899.
454) Granger, Compt. rend. **113**, 1041, 1891.
455) Berthelot, Ann. chim. phys. [4] **9**, 385, 1866.
456) Blochmann, Lieb. Ann. **173**, 174, 1874.
457) Keiser, Amer. Chem. Journ. **14**, 285.
458) Liebermann und Damerow, Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 1096, 1892.
459) Chavastelon, Compt. rend. **126**, 1810, 1898; **127**, 68, 1898; **130**, 1634, 1764, 1900; **131**, 48, 1900; **132**, 1489, 1901.
459a) Lebeau, Compt. rend. **141**, 889, 1905; **142**, 154, 1906.
459b) Vigouroux, Compt. rend. **142**, 87, 1906; **144**, 917, 1214, 1907.
459c) Rudolfi, Ztschr. anorg. Chem. **53**, 216, 1907.
460) Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 199, 1824; Stolba, Journ. f. prakt. Chem. **102**, 7, 1867.
461) Chevreul, Ann. chim. phys. [1] **83**, 181, 1812.
462) Rammelsberg, Pogg. Ann. **67**, 397, 1846.
463) Millon und Commaille, Compt. rend. **57**, 820, 1863; vgl. auch Péan de St. Gilles, Ann. chim. phys. [3], **42**, 23, 1854.
464) Rogojsky, Ref. in Lieb. Ann. **80**, 255, 1851.
465) Étard, Compt. rend. **95**, 36, 1882.
466) Glatzel, Ztschr. anorg. Chem. **4**, 186, 1893.
467) Ferrand, Compt. rend. **122**, 886, 1896.
468) Ferrand, Compt. rend. **122**, 621, 1896.
469) Friedel, Compt. rend. **119**, 260, 1894.
469a) Angel, Journ. Chem. Soc. **89**, 345, 1906.
470) Péchard, Compt. rend. **136**, 504, 1903.
471) Foerster und Blankenberg, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 4428, 1906.
472) Bartlett und Merrill, Amer. Chem. Journ. **17**, 185, 1895.
473) Berzelius, Gmelin-Krauts Handbuch, III, S. 648.
474) Petersen, Ztschr. phys. Chem. **4**, 396, 1889.
474a) Böhm, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 326, 1905.
475) Sabatier, Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 598, 1895.
476) Viard, Compt. rend. **135**, 168, 1902.
477) Favre und Valson, Compt. rend. **79**, 968 1874.
478) Rose, Pogg. Ann. **38**, 121, 1836.
479) Ley, Ztschr. phys. Chim. **22**, 77, 1897.
480) Bruni und Manuelli, Ztschr. Elektrochem. **10**, 601, 1904.
481) Salvadori, Gazz. Chim ital. **26** (I), 237, 1896.
482) Étard, Ann. chim. phys. [7] **2**, 503, 1894; Compt. rend. **114**, 112, 1892.
483) Lobry de Bruyn, Ztschr. phys. Chem. **10**, 782, 1892; Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas **11**, 156, 1892.
484) de Koninck, Compt. rend. **131**, 58, 1900.
485) Laszczynski, Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, 2285, 1894.
486) Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 460, 1899.
487) Vicentini, Mem. R. Accad. di Torino [**2**], **36**, 1884.
488) Rügheimer, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 3030, 1903.
489) Stanford, Chem. News **7**, 81, 1863.
490) Reicher und van Deventer, Ztschr. phys. Chem. **5**, 559, 1890.
491) Engel, Ann. chim. phys. [6] **17**, 350, 1889.
492) Rüdorff, Pogg. Ann. **116**, 70, 1862.
493) Chuard, Archives Genève [3] **19**, 477, 1888.
494) Sabatier, Compt. rend. **106**, 1724, 1888.
495) Bödtker, Ztschr. phys. Chem. **22**, 507, 1897.
496) Vicentini, Atti d. R. Accad. di Torino **20**, 869, 1885.

497) E. Wiedemann, Brit. Assoc. Reports 1887, S. 243.
498) Trötsch, Wied. Ann. [3] **41**, 259, 1890.
499) Holland, Wied. Ann. [3] **50**, 261, 349, 1893.
500) Isaachsen, Ztschr. phys. Chem. **8**, 146, 1891.
501) Charpy, Ann. chim. phys. [6] **29**, 5, 1893.
502) Wagner, Ztschr. phys. Chem. **5**, 37, 1890.
503) Franz, Journ. f. prakt. Chem. [2] **5**, 282, 1872.
504) Gerlach, Ztschr. f. anal. Chem. **28**, 468, 1889.
505) Euler, Ztschr. phys. Chem. **25**, 538, 1898.
506) Bein, Ztschr. phys. Chem. **27**, 1, 1898; **28**, 439, 1898.
507) Carrara, Mem. Accad. Lincei [5] **4**, 338.
508) Ewan und Ormandy, Journ. Chem. Soc. **61**, 775, 1892.
509) Schuhmeister, Ber. Wien. Akad. **79** (2), 603, 1879.
510) Marignac, Ann. chim. phys. [5] **8**, 410, 1876.
511) Walter, Wied. Ann. **42**, 511, 1891.
512) Vgl. z. B. Dammer, Handbuch der anorg. Chem. Bd. II, 2, S. 668—9.
513) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **23**, 566, 1881.
514) Vriens, Ztschr. phys. Chem. **7**, 217, 1891.
515) Meerburg, Ztschr. anorg. Chem. **45**, 1, 1905.
516) Kurnakow und Sementschenko, Ztschr. anorg. Chem. **19**, 335, 1899.
517) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 246, 1842.
518) Sabatier, Compt. rend. **118**, 980, 1894.
519 Thomsen, „Thermochem. Untersuchungen".
520) Sabatier, Compt. rend. **125**, 301, 1897.
521) M. Traube, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 1064, 1884; Carnegie, Chem. News **59**, 57, 1889; Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **2**, 347, 1870.
522) Walker und Dover, Journ. Chem. Soc. **88**, 1584, 1905.
523) Meitzendorff, Pogg. Ann. **56**, 63, 1842.
524) Claus, Journ. f. prakt. Chem. **15**, 403, 1838.
525) Becquerel, Compt. rend. **34**, 573, 1852.
526) Böttger, Journ. f. prakt. Chem. **73**, 491, 1858; Jahresber. 1858, S. 198.
526a) Habermann, Ztschr. anorg. Chem. **50**, 318, 1906.
527) Péligot, Compt. rend. **53**, 209, 1861.
528) Villiers, Compt. rend. **120**, 322, 1895.
529) Chodnew, Journ. f. prakt. Chem. **28**, 217, 1843; Löw, Ztschr. f. anal. Chem. [**9**, 463, 1870.
529a) Fischer, Ztschr. anorg. Chem. **40**, 39, 1904.
530) Vogel und Reischauer, Dinglers polytechn. Journ. **153**, 197; Jahresber. 1863, S. 274; Erdmann und Marchand, Journ. f. prakt. Chem. **31**, 389, 1844.
531) Richards, Amer. Chem. Journ. **20**, 701; Thudichum uud Kingzett, Journ. Chem. Soc. **30**, 363, 1876.
532) Erlenmeyer, Ztschr. f. Chem. 1863, S. 157.
533) Becquerel, Ann. chim. phys. **51**, 101, 1832.
534) Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [2] **21**, 413, 1880.
534a) Müller und Spitzer, Ztschr. anorg. Chem. **50**, 321, 1906.
535) Schröder, Pogg. Ann., Jubelband, S. 452, 1874; Clarke, „Constants of Nature".
536) Joannis, Compt. rend. **102**, 1161, 1886.
537) Thwing, Ztschr. phys. Chem. **14**, 292, 1894.
538) Debray und Joannis, Compt. rend. **99**, 583, 688, 1884.
539) Joannis, Compt. rend. **100**, 999, 1885; vgl. auch Marchand, Journ. f. prakt. Chem. **20**, 505, 1840, und Vogel und Reischauer, Jahresber. 1859, S. 216.
540) Favre und Maumené, Compt. rend. **18**, 658, 1844.
540a) Wöhler und Foß, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 781, 1906.
540b) Stahl, Metallurgie **4**, 682, 1907.
541) Bailey und Hopkins, Journ. Chem. Soc. **57**, 269, 1890.
542) Glaser, Ztschr. anorg. Chem. **36**, 1, 1903; vgl. Wright und Luff, Journ. Chem. Soc. **35**, 475, 1879.
543) Moissan, Compt. rend. **115**, 1034, 1892; Ann. chim. phys. [7] **4**, 136, 1895.
544) Thénard, Gmelins Handbuch, III, 605.
545) Swiontkowsky, Gmelins Handbuch, III, 605.

546) Weltzien, Lieb. Ann. **140**, 207, 1866.
547) Krüß, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2593, 1884.
548) Osborne, Amer. Journ. Science [3] **32**, 333, 1886.
548a) Moser, Ztschr. anorg. Chem. **54**, 121, 1907.
549) Brodie, Proc. Roy. Soc. London **12**, 209, 1862—63.
550) Krüger, Pogg. Ann. **62**, 445, 1844.
551) Mawrow, Ztschr. anorg. Chem. **23**, 233, 1900.
552) Crum, Lieb. Ann. **55**, 213, 1845.
552a) Müller und Spitzer, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 25, 1907.
552b) Müller, Ztschr. anorg. Chem. **54**, 417, 1907.
553) Brauner, Chem. News **74**, 99, 1896.
554) Coppock, Chem. News **73**, 262, 1896; **76**, 231, 1897; vgl. auch Rössing, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 407, 1900.
555) Antony und Lucchesi, Gazz. chim. ital. **19**, 545, 1890.
556) Pickering, Journ. Chem. Soc. **39**, 401, 1881.
557) Spring, Ztschr. phys. Chem. **18**, 553, 1895.
558) Weinschenk, Ztschr. f. Kryst. **17**, 486.
559) Stanek, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 117, 1898.
560) Ortloff, Ztschr. phys. Chem. **19**, 208, 1896.
561) Rössing, Ztschr. anal. Chem. **41**, 1, 1902. [**34**, 236, 1840.
562) Storch, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2015, 1883; vgl. Wöhler, Lieb. Ann.
562a) Knox, Trans. Faraday Soc., Februar, 1908.
563) Rössing, vgl. Nr. 554 oben.
564) Boudroux, Compt. rend. **130**, 1397, 1900.
565) Gescher, Lieb. Ann. **141**, 350, 1867; **143**, 375, 1867.
566) Merz und Weith, Ztschr. f. Chem. 1869, S. 244; vgl. auch Heumann (Nr. 260)
567) Little, Lieb. Ann. **112**, 211, 1859.
568) Parkman, Jahresber. 1861, S. 126.
569) Curtius und Rissom, Journ. für prakt. Chem. [2] **58**, 261, 1898,
570) Vgl. Böttger, Jahresber. 1857, S. 107.
571) Rubenovitch, Compt. rend. **127**, 270, 1898.
572) Granger, Compt. rend. **120**, 923, 1895.
573) Rubenovitch, Compt. rend. **129**, 336, 1899.
574) Granger, Compt. rend. **122**, 1484, 1896.
575) Söderbaum, Ber. deutsch. chem. Ges. **30**, 760, 1897.
576) Vigouroux, Compt. rend. **122**, 318, 1896.
577) de Chalmot, Amer. Chem. Journ. **18**, 95, 1896; **19**, 118, 1897.
578) Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 199, 1824; Stolba, Journ. f. prakt. Chem. **102**, 7, 1867; Marignac, Ann. des Mines [5] **15**, 264.
579) Marignac, loc. cit.
579a) Goßner, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 2373, 1907.
580) Wächter, Journ. f. prakt. Chem. **30**, 328, 1843.
581) Bourgeois, Bull. Soc. chim. [3] **19**, 950, 1898.
582) Meußer, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 1420, 1902.
583) Berthelot, Thermochimie, Bd. I.
584) Serullas, Ann. chim. phys. **46**, 306, 1831.
585) Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 92, 1841.
586) Topsoë, Gmelin-Krauts Handbuch III, 639.
587) Millon, Ann. chim. phys. [3] **9**, 400, 1843.
588) Rammelsberg, Pogg. Ann. **44**, 569, 1838.
588a) Ditte, Ann. chim. phys. [6] **21**, 173, 1890.
588b) Granger und de Schulten, Compt. rend. **139**, 201, 1904.
589) Rammelsberg, Pogg. Ann. **134**, 519, 1868; Langlois, Ann. chim. phys. [3] **34**, 257, 1852; Lautsch, Journ. f. prakt. Chem. **100**, 85, 1867; Bengieser, Lieb. Ann. **17**, 254, 1836.
590) Seubert und Elten, Ztschr. anorg. Chem. **4**, 44, 1893.
591) Millon und Commaille, Compt. rend. **57**, 820, 1863.
592) Thorpe und Watts, Journ. Chem. Soc. **37**, 106, 1880; vgl. auch Clarke, „Constants of Nature", und Retgers, Ztschr. phys. Chem. **3**, 311, 1889.

593) Kopp, Lieb. Ann. Suppl III, 1, 289, 1864—5; Pape, Pogg. Ann. **120**, 337, 1863; Berthelot, „Thermochimie"; Thomsen, „Thermochemische Untersuchungen".
594) Pickering, Journ. Chem. Soc. **49**, 260, 1886.
595) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **9**, 340, 1892.
596) Lescoeur, Compt. rend. **102**, 1466, 1886; Ann. chim. phys. [6] **21**, 511, 1890.
597) Andreae, Ztschr. phys. Chem. **7**, 260, 1891.
598) Müller-Erzbach, Ztschr. phys. Chem. **19**, 135, 1896.
599) Frowein, Ztschr. phys. Chem. **1**, 11, 1887.
600) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen (III. Aufl.), S. 537.
601) De Coppet, Ztschr. phys. Chem. **22** 239, 1897.
602) Engel, Compt. rend. **102**, 113, 1886.
603) Cohen, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 433, 1903.
604) Trevor, Ztschr. phys. Chem. **7**, 470, 1891.
605) Mulder, Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water, S. 79 (Rotterdam 1864).
606) Étard, Compt. rend. **104**, 1614, 1887; vgl. auch Nr. 482.
606a) Patrick und Aubert, Trans. Kansas Acad. Sciences 1874, S. 19; vergl. Comey, Dictionary of Solubilities, S. 429.
607) Poggiale, Ann. chim. phys. [3] **8**, 463, 1843.
608) Brandes und Firnhaber, Gmelin-Krauts Handbuch III, 631.
609) Tobler, Lieb. Ann. **95**, 193, 1855.
609a) Cohen, Chattaway und Tombrock, Ztschr. phys. Chem. **60**, 706, 1907.
610) Cohen, Ztschr. phys. Chem. **31**, 173, 1899.
611) Tilden und Shenstone, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **175**, 32, 1884; vgl. auch Shenstone, Journ. Chem. Soc. **47**, 375, 1885.
612) De Coppet, Ann. chim. phys. [4] **25**, 534, 1872.
613) Dietz, Funk, v. Wrochem und Mylius, Wiss. Abh. der physik.-techn. Reichsanstalt III, 428, 1900.
614) Engel, Compt. rend. **104**, 506, 1887.
614a) Forcrand, Compt. rend. **102**, 551; Klebs, Journ. prakt. Chem. (2) **25**, 526.
614b) Auger, Compt. rend. **142**, 1272, 1906.
615) Schiff, Lieb. Ann. **118**, 365, 1861.
616) Guthrie, Phil. Mag. [5] **6**, 105, 1878.
617) Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 460, 1899.
618) Schiff, Lieb. Ann. **110**, 71, 1859.
619) Gerlach, Ztschr. anal. Chem. **8**, 288, 1869.
620) Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 40, 1879.
621) Mac Gregor, Trans. Roy. Soc. Canada (3) 1884, S. 69.
622) Nicol, Phil. Mag. [5] **18**, 179, 1884.
623) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **1**, 294, 1887.
624) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen (III. Aufl.), S. 745.
625) Whetham, Proc. Roy. Soc. London **66**, 192, 1899—1900; **71**, 332, 1903; Ztschr. phys. Chem. **33**, 344, 1900.
626) Wie Nr. 624, S. 739.
627) Sack, Wied. Ann. **43**, 212, 1891; vgl. auch Trötsch, Wied. Ann. **41**, 259, 1890.
628) Kohlrausch und Holborn, „Leitvermögen der Elektrolyte" (1898.)
629) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **4**, 99, 1899.
630) Kohlrausch, Sitzber. preuß. Akad. Berlin **42**, 1026, 1901.
632) Jahn und Metelka, Ztschr. phys. Chem. **37**, 709, 1901.
633) Campetti, Nuovo Cimento [4] **6**, 410, 1897.
634) Pickering, Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 1314, 1892.
635) Hausrath, Ann. der Phys. [4] **9**, 544, 1902.
636) Raoult, Ztschr. phys. Chem. **2**, 489, 1888.
637) Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **5**, 355, 1901.
638) Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **5**, 373, 1901.
639) Tarugi und Bombardini, Gazz. chim. ital. 30, II, 405, 1900.
640) Tammann, Wied. Ann. **24**, 530, 1885; Mem. de l'Acad. Pétersbourg [7] **35**, 1887.
640a) Meslin, Compt. rend. **140**, 782, 1329, 1905.
641) Pagliani, Atti di Torino **16**, 595, 1880—81.

642) Marignac, Ann. chim. phys. [5] **8**, 410, 1876.
643) Teudt, Dissertation, Erlangen 1900.
644) Vaillant, Compt. rend. **141**, 658, 1905.
645) Forch, Wied. Ann. **55**, 100, 1895.
646) Thovert, Compt. rend. **133**, 1197, 1901; **134**, 594, 1902.
647) Weber, Wied. Ann. **10**, 103, 304, 472, 1880.
648) Lussana, Nuovo Cimento [4] **2**, 233, 1895.
649) Le Blanc, Ztschr. phys. Chem. **4**, 305, 1889.
650) Hallwachs, Wied. Ann. **47**, 380, 1892.
651) Graham, Lieb. Ann. **29**, 29, 1839.
652) Becquerel, Compt. rend. **34**, 573, 1852.
652a) Habermann, Monatsh. f. Chem. **5**, 432.
653) Shenstone, Journ. Chem. Soc. **47**, 375, 1885.
654) Perot, Arch. Genève **29**, 28, 121, 1893.
655) Tutton, Journ. Chem. Soc. **59**, 344, 1896.
656) Fock, Ztschr. f. Kryst. **28**, 337, 1897.
657) Klobb, Compt. rend. **115**, 230, 1892.
658) Tutton, Ztschr. f. Kryst. **27**, 113, 251.
659) Schreinemakers, Ztschr. phys. Chem. **12**, 88, 1893.
660) Graham, Phil. Mag. [3] **6**, 420, 1835.
661) Diacon, Jahresber. 1866, S. 62.
662) Massol und Maldès, Compt. rend. **133**, 287, 1901.
663) Retgers, Ztschr. phys. Chem. **15**, 571, 1894,
664) Stortenbeker, Ztschr. phys. Chem. **22**, 60, 1897.
665) Hollmann, Ztschr. phys. Chem. **37**, 193, 1901.
666) Foote, Amer. Chem. Journ. **26**, 418, 1901.
666a) Hollmann, Ztschr. phys. Chem. **54**, 98, 1905.
667) Dufet, Bull. Soc. Min. **11**, 217, 1888.
668) Retgers, Ztschr. phys. Chem. **16**, 583, 1895.
669) Hollmann, Ztschr. phys. Chem. **40**, 575, 1902.
670) Stortenbeker, Ztschr. phys. Chem. **34**, 108, 1900.
671) Étard, Compt. rend. **87**, 602, 1878.
672) Scott, Journ. Chem. Soc. **71**, 564, 1897.
673) Noch nicht veröffentlichte Versuche, welche im Laboratorium des Verfassers ausgeführt worden sind.
674) Heeren, Pogg. Ann. **7**, 181, 1826.
675) Chancel und Diacon, Compt. rend. **56**, 710, 1863.
676) Hampe, Lieb. Ann. **125**, 345, 1863; vgl. auch Berzelius, Lehrbuch.
677) Abegg und Pick, Ztschr. anorg. Chem. **51**, 1, 1906.
677a) Rây, Journ. Chem. Soc. **91**, 1405, 1907.
678) Fock, Ztschr. f. Kryst. **17**, 177.
679) von der Meulen, Ber. deutsch. chem. Ges. **12**, 758, 1879.
680) Graham, Lieb. Ann. **29**, 13, 1839.
681) Funk, Ztschr. anorg. Chem. **20**, 412, 1899; Mylius und Funk, Wiss. Abh. der preuß. physikal. techn. Reichsanstalt III, 440, 1900; vgl. auch Ordway, Amer. Journ. Science [2] **27**, 15, 1859 und Rüdorff, Pogg. Ann. **145**, 618, 1872.
682) Franke, Ztschr. phys. Chem. **16**, 473, 1895.
683) Long, Wied. Ann. **11**, 37, 1880.
684) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. **24**, 83.
685) Jahn, Ztschr. phys. Chem. **18**, 410, 1895. [S. 716.
686) Wegen älterer Literatur, vgl. Dammer, Handbuch der anorg. Chem. II, 2,
687) Sabatier, Compt. rend. **125**, 302, 1897.
687a) Guertler, Ztschr. anorg. Chem. **38**, 456, 1904.
687b) Guertler, Ztschr. anorg. Chem. **40**, 268, 1904.
688) Wurtz, Ann. chim. phys. [3] **16**, 199, 1846.
689) Rose, Pogg. Ann. **12**, 291, 1828.
690) Engel, Compt. rend. **129**, 518, 1899.
691) Vgl. Nr. 688 und 689; auch Rammelsberg, Pogg. Ann. **132**, 491, 1867.
692) Steinschneider, Dissertation, Halle 1890.

693) Debray, Ann. chim. phys. [3] **61**, 439, 1861.
694) Caven und Hill, Soc. chem. Industry **16**, 29, 1897.
695) Vgl. Grandeau, Ann. chim. phys. [6] **8**, 193, 1886; Ouvrard, Compt. rend. **111**, 177, 1890; Wallroth, Bull. soc. chim. [2] **39**, 316, 1883; Metzner, Lieb. Ann. **149**, 66, 1869; Steinschneider, Dissertation, Halle 1890; Weineck, Lieb. Ann. **156**, 57, 1870.
696) Vgl. Persoz, Ann. chim. phys. [3] **20**, 315, 1847; Fleitmann und Henneberg, Lieb. Ann. **65**, 387, 1848.
697) Wiesler, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 201, 1901.
698) Stange, Ztschr. anorg. Chem. **12**, 457, 1896.
699) Maddrell, Lieb. Ann. **61**, 60, 1847.
700) Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 242, 1849; vgl. auch Glatzel, Dissertation, Würzburg 1880.
701) Lüdert, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 31, 1894.
702) Bloxam, Journ. chem. Soc. **15**, 281, 1862.
702a) Avery, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1155, 1906.
703) Reichard, Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, 1019, 1894.
704) Stavenhagen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **51**, 1, 1895.
705) Coloriano, Bull. Soc. chim. [2] **45**, 241, 707, 709, 1885.
706) Hirsch, Dissertation, Halle 1891.
707) Debray, Ann. chim. phys. [3] **61**, 419, 1861.
708) Salkowski, Journ. f. prakt. Chem. **104**, 166, 1868.
709) Harding, Ztschr. anorg. Chem. **20**, 235, 1899.
710) Senderens, Bull. Soc. chim. [3] **21**, 47, 1899; Ebell, Dissertation, Berlin 1890; Berzelius (Lehrbuch); Allen, Chem. News **42**, 193.
711) Schiff, Lieb. Ann. **123**, 39, 1862.
712) Delacroix, Bull. Soc. chim. [3] **21**, 1049, 1899; **25**, 289, 1901.
713) Sommerlad, Ztschr. anorg. Chem. **18**, 420, 1898.
714) Pouget, Compt. rend. **129**, 103, 1899.
715) Gröger, Ztschr. anorg. Chem. **24**, 127, 1900; vgl. auch Rose, Pogg. Ann. **84**, 466, 1851.
716) Struve, Lieb. Ann. **80**, 253, 1851.
717) Becquerel, Compt. rend. **34**, 573, 1852.
718) Debray, Compt. rend. **49**, 218, 1859.
719) Deville, Ann. chim. phys. [3] **33**, 75, 1851.
720) Favre, Ann. chim. phys. [3] **10**, 119, 1844.
721) Struve, Jahresber. 1851, S. 367.
722) Becquerel, Compt. rend. **36**, 209, 1853.
723) Gröger, Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 429, 1901.
724) Gentele, Jahresber. 1852, S. 413.
725) Hofmann, Ztschr. anorg. Chem. **14**, 262, 1897.
726) Lossen und Voß, Lieb. Ann. **266**, 33, 1891.
727) Friedländer, Ztschr. f. Kryst. **3**, 180.
728) Riban, Bull. Soc. Chim. [2] **38**, 112, 1882.
729) Wöhler, Lieb. Ann. **17**, 137, 1836.
730) Jäger, Sitzber. Wien. Akad. 96, 1887.
731) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **1**, 636, 1887.
732) Rammelsberg, Jahresber. 1855, S. 503.
733) Rüdorff, Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 279, 1888; Ettling, Lieb. Ann. **1**, 296, 1832; Schabus, Jahresber. 1850, S. 393.
734) Reicher, Ztschr. phys. Chem. **1**, 221, 1887.
735) Spring und van't Hoff, Ztschr. phys. Chem. **1**, 227, 1887.
736) Vgl. Roux, Lieb. Ann. **60**, 316, 1846.
737) Roux, Lieb. Ann. **60**, 316, 1846.
738) Löwe, Jahresber. 1860, S. 243; Seubert und Rauter, Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 2823, 1892.
739) Graham, Lieb. Ann. **29**, 8, 1839.
740) Troost, Jahresber. 1857, S. 141.
741) Werther, Lieb. Ann. **52**, 301, 1844.

742) Streintz, Sitzber. Wien. Akad. **103**, II a, 98, 1894.
743) Wright und Thompson, Phil. Mag. [5], **19**, 17, 209, 1885.
744) Gladstone und Tribe, Proc. Roy. Soc. London **20**, 218, 1871—2; Journ. chem. Soc. **26**, 445, 678, 961, 1873; **27**, 208, 406, 410, 415, 615, 1874; **28**, 508, 1875; **31**, 561, 1877; **33**, 139, 306, 1878; vgl. auch Thorpe, Journ. chem. Soc. **26**, 541, 1873, und Eccles, Journ. chem. Soc. **29**, 856, 1876.
745) Rayleigh und Sidgwick, Phil. Trans. Roy. Soc. London **175**, 458, 1884.
746) Gray, Phil. Mag. [5] **22**, 389, 1886; **25**, 179, 1888.
747) Shaw, Brit. Assoc. Reports 1886, S. 318; Phil. Mag. [5] **23**, 138, 1887.
748) Vanni, Wied. Ann. **44**, 214, 1891.
749) Beach, Amer. Journ. Science [3] **46**, 81, 1893.
750) Chassy, Compt. rend. **119**, 271, 1894.
751) Oettel, Chem.-Ztg. **17**, 543, 577, 1893.
752) M. Wilderman, Ztschr. phys. Chem. **59**, 733; **60**, 70, 1907.
753) J. Rieder, Z. f. Elektroch. **8**, 370, 1902.
754) C. Hensgen, J. prakt. Chem. [2] **63**, 554, 1901; Chem. Cbl. 01, II, 451.

Abgeschlossen im Januar 1908.

F. G. Donnan.

Kolloidchemie des Kupfers.

Kolloides Kupfer. Zuerst ist das Hydrosol des Kupfers von A. Lottermoser erhalten worden[1]), allerdings nicht in reinem Zustande, sondern als Adsorptionsverbindung mit Zinndioxyd, also als Kupferzinnsäurepurpur, ein Analogon des Cassiusschen Goldpurpurs. Man gewinnt dieses Hydrosol in festem Zustande, wenn eine mit Zitronensäure oder besser noch mit Weinsäure versetzte und durch Alkali ganz schwach basisch gemachte Cuprisalzlösung mit einer durch denselben Kunstgriff schwach alkalisch reagierenden Zinnchlorürlösung im Überschusse vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt wird. Hierbei entsteht zunächst eine gelbe, milchartige Trübung, die rot und endlich schwarz wird. Man kann also sehr bequem die Reduktion, die über das Cuprooxyd verläuft, verfolgen. Durch Behandlung des Niederschlags mit Wasser erhält man eine rötlichbraune Flüssigkeit, die aber der leichten Oxydierbarkeit des Kupfers entsprechend schon vom Luftsauerstoff schnell grünlich, dann gelb gefärbt wird, also wenig haltbar ist. Eine Trockendarstellung des Hydrosols, wie sie z. B. beim Silber möglich ist, ist hier ausgeschlossen, da beim Versuche der Trocknung auch im Vakuum Gelbildung selbst dann eintritt, wenn Oxydation vermieden wird.

Dann ist es Billitzer durch elektrische Zerstäubung im Lichtbogen gelungen[2]), das Hydrosol des Kupfers zu gewinnen; indem er einen durch Eintauchen in Kupfersalzlösung oder elektrolytisch verkupferten Eisenstab als Kathode verwendete. Die leichte Zerstäubbarkeit dieses Kupferniederschlags beruht auf dessen lockerer Verteilung und rauhen Oberflächenbeschaffenheit. Die Farbe des Hydrosols wird von Billitzer als braun bezeichnet.

Gleichzeitig hat dann Ehrenhaft[2a]) die Bredigsche Metallzerstäubungsmethode einer noch erweiterten Anwendung fähig gemacht. Zu dem Zwecke verwendete er Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$ und konnte in diesem bei 12—20 Amp. auch Kupfer zerstäuben. Es bildet sich zwischen Elektroden aus 1 mm dickem Kupferdraht ein hellgrüner Lichtbogen der neben wenig grob zerstäubtem Material ein oliv- bis braungrünes Hydrosol erzeugt, welches einige Wochen haltbar ist.

Später ist dann von Gutbier und Hofmeier wieder auf chemischem Wege die Darstellung des Kupferhydrosols mit Erfolg unternommen worden.[3]) Als Reduktionsmittel diente Hydrazinhydrat bei mäßiger Wärme in einer Konzentration von 1 : 2000, welches auf eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung (1 : 1000) einwirkte, oder unterphosphorige Säure in stark verdünnter Lösung, das in Reaktion mit einer ebenfalls verdünnten Kupfersulfatlösung

gebracht wurde. In beiden Fällen entsteht ein im durchfallenden Lichte blau gefärbtes, im auffallenden stark rotbraun getrübtes Hydrosol, welches wenig haltbar ist und leicht, namentlich bei längerem Erhitzen, koaguliert. Durch Zusatz von Gummilösung läßt es sich beständiger machen, da diese als Schutzkolloid fungiert, insbesondere ist eine Dialyse möglich, und bei Luftabschluß wird auch schnelle Oxydation vermieden, die ohne diese Vorsichtsmaßregel das Hydrosol grün bis gelbgrün färbt, offenbar unter Bildung von Oxyden, ohne daß aber Gelatinierung des Hydrosols einträte.

Endlich hat Paal in Gemeinschaft mit Leuze[4]) mit Hilfe von lysalbin- oder protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloiden das Hydrosol des Kupfers erhalten können. Hierbei ist nun von besonderem Werte, daß es den Genannten gelungen ist, dieses nicht nur, wie Gutbier, in blau gefärbtem Zustande, sondern auch in rein roter Farbe zu gewinnen und das letztere, wie die übrigen auf diese Weise hergestellten Metallhydrosole auch in den festen trocknen Zustand überzuführen. Die Darstellung geschieht durch Reduktion des reinen mit den genannten Schutzkolloiden gemischten Hydrosols des Kupferoxyds in Lösung durch Hydrazinhydrat. In höherer Konzentration entsteht meist schon in der Kälte das unbeständige blaue Hydrosol, welches bei stärkerem Erhitzen teils Metallspiegel, teils das Gel bildet. Erst von der Maximalkonzentration der Lösung von 25 Proz. Kupfergehalt an abwärts, die am besten ein wenig Ammoniak enthält, ist es möglich, das rote Hydrosol zu erhalten, welches im auffallenden Lichte vollkommen schwarz erscheint. Die Reduktion verläuft dabei stets über das Hydrosol des Kupferoxyduls, einer orangefarbenen durchsichtigen Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte als graugelbe Milch erscheint. Das rote flüssige Hydrosol läßt sich unter Zusatz einiger Tropfen Hydrazinhydrat zunächst an der Luft bis zur Sirupkonsistenz, dann im Vakuum zur Trockene eindampfen, ohne Gelatinierung und Oxydation zu erleiden. Es entstehen schwarze Lamellen, die unter Luftabschluß fast unbegrenzt haltbar sind, sich selbst im Vakuum auf 100^0 erhitzen lassen und mit Wasser wieder das rote flüssige Hydrosol ergeben. Durch verdünnte Essigsäure bildet sich aus dem flüssigen roten Hydrosol unter bedeutender Anreicherung des Präparats an Kupfer ein dunkelbraunrotes Gel, welches sich trocknen läßt. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, verwandelt sich aber durch wenig Natronlauge wieder in das ursprüngliche rote Hydrosol. Ein plötzlich zum Hydrosole zugesetzter Überschuß von 10prozentiger Chlorcalciumlösung bildet ein dunkelrotes flockiges Gel, während tropfenweiser Zusatz die Farbe zunächst in grün umwandelt und dann erst Fällung bewirkt. Offenbar wird im ersten Falle sofort Gelbildung des organischen Schutzkolloids bewirkt, welches das Kupferkolloid unverändert mit niederreißt, dagegen im anderen Falle erst die Umwandlung des beständigen roten in das unbeständige blaue Hydrosol und dann erst Gelbildung herbeigeführt. Gesättigte Kochsalzlösung bewirkt die gleiche Farbenwandlung. Man erkennt hieraus, wie empfindlich trotz der Gegenwart der stark schützenden organischen Kolloide das rote Kupferhydrosol gegen Elektrolyteinflüsse ist. Eine andere von Paal und seinem Mitarbeiter entdeckte Darstellungsmethode des roten Kupferhydrosols direkt in fester Form ist sehr bemerkenswert und steht nicht ohne Analogie da. Es läßt sich das feste Hydrosol des Kupferoxyds durch Wasserstoff bei beinahe 200^0 vollständig reduzieren unter geringer Zersetzung der organischen Komponente ohne Zerstörung der Hydrosoleigenschaften. Es

entsteht eine braune Masse, die sich mit roter Farbe in Wasser allerdings erst bei längerem Erwärmen löst. Auch die Kupfersalze der Eiweißspaltungsprodukte können gleichermaßen reduziert werden, lösen sich aber natürlich dann erst auf Zusatz von verdünnter Natronlauge in Wasser zu dem roten Kupferhydrosol. Bei dieser Gelegenheit möchte ich an die durch die gleiche Reaktion vor sich gehende Bildung des Silberhydrosols aus honigsteinsaurem oder zitronensaurem Silber nach Wöhler[5]), welcher allerdings in dem Reaktionsprodukte ein Silberoxydulsalz vor sich zu haben glaubte, und an die Bildung des Palladiumwasserstoffhydrosols nach Paal und Amberger[6]) erinnern. Entsprechend der großen Unbeständigkeit des blauen flüssigen Kupferhydrosols ist es Paal nun nicht möglich gewesen, dieses in festen Zustand überzuführen; es genügt eben auch die große Schutzwirkung der Abbauprodukte des Eiweißes nicht, das Kupferhydrosol vor Gelbildung zu bewahren. Dagegen kann aus dem Hydrosole durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure ein Gel in kupferroten Flocken erhalten werden, welches sich unter Kohlensäureatmosphäre filtrieren, auswaschen und im Vakuum trocknen läßt. Sowohl feucht als trocken löst dieses sich in verdünnter Alkalilösung zu demselben blauen Hydrosole auf, von dem ausgegangen wurde.

Auf elektrischem Wege hat dann The Svedberg[7]), wie fast alle Metalle, auch das Kupfer als Organosol dargestellt. Er benutzte hierzu die zweite seiner Darstellungsmethoden, die als Stromquelle die Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite verwendet, in welche ein Glaskondensator von 223 qcm wirksamer Oberfläche parallel geschaltet worden war. Die Pole der Leitung führen zu den Elektroden, zwischen denen sich Kupfer als zerschnittener Draht in einer Porzellanschale befindet. Zwischen den Enden der Metallteile entwickeln sich dann bei Schließung des Primärstromes von 10 Volt und 5 Ampere eine große Anzahl von Lichtbögen, die eine intensive Zerstäubung des Metalls herbeiführen. Das auf solche Art gewonnene Ätherosol des Kupfers besitzt eine schwarze Farbe mit einem Stich ins Blaugrün, das Isobutylalkosol ist grünlichschwarz und zeigt im reflektierten Lichte eine blauschwarze Farbe. Seine Stabilität ist nicht groß, es hält sich nur 20 Stunden unverändert. Endlich ist es Burton[8]) gelungen, nach der Bredigschen Methode ein Methylalkosol des Kupfers darzustellen, welches eine allerdings kleine positive Ladung seiner Teilchen aufwies. Er bestimmte seine elektrische spezifische Leitfähigkeit zu $6{,}8 \cdot 10^{-6}$.

Das von Ehrenhaft[2a]) dargestellte Kupferhydrosol zeigt wie alle Hydrosole den Tyndalleffekt, d. h. planpolarisiert den einfallenden Lichtstrahl. Ehrenhaft[9]) hat diese Eigenschaft quantitativ untersucht und gefunden, daß das Polarisationsmaximum wie bei den anderen Metallkolloiden auch 120^0 zur Richtung des einfallenden Lichtstrahles geneigt ist, so daß hiermit Übereinstimmung mit der Theorie J. J. Thomsons erreicht ist, welche fordert, daß kleine Teilchen, deren Größe klein ist im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes, dann ein Polarisationsmaximum von 120^0 Neigung gegen den einfallenden Lichtstrahl hervorrufen müssen, wenn sie Leiter der Elektrizität sind.

Was nun die Farbe der dargestellten Sole betrifft, so ist besonders interessant, daß das Hydrosol in zwei Farben, der roten und der blauen, erhalten worden ist. Zwar sind ultramikroskopische Untersuchungen an diesem Hydrosole noch nicht ausgeführt worden, aber man wird durchaus nicht fehl gehen,

wenn man es in dieser Hinsicht neben das Hydrosol des Goldes stellt. Paal hat auch selbst auf diese Ähnlichkeit hingewiesen. Desgleichen hebt er hervor, daß die Annahme wohl nunmehr ebenso unzweifelhaft richtig ist, daß das Kupferrubinglas kolloidales Kupfer enthält, da es in seiner Farbe durchaus dem Kupferhydrosole gleicht, wie die von Zsigmondy spektroskopisch und ultramikroskopisch bewiesene Tatsache, daß sowohl im Goldrubinglase als im Goldhydrosole metallisches Gold das färbende Agens ist, wenn es auch wünschenswert wäre, den direkten Beweis durch optische Untersuchung noch zu führen. Lottermoser.

Kolloides Cuprooxyd. Bei fast allen chemischen Darstellungsmethoden des Kupferhydrosols, welche meist auf der Anwendung von Reduktionsmitteln in alkalischer Lösung auf Kupfersalze beruhen, wird als Zwischenprodukt das Auftreten des Cuprooxydsols bemerkt. Schon Lottermoser[1]) wies darauf hin, daß die schwach alkalische mit Zinnoxydulsalzen versetzte Kupfersalzlösung im auffallenden Lichte zunächst einen gelblichen, dann rötlichen Farbenton annimmt, ehe die schwarze Farbe des Kupferhydrosols auftritt, ein Zeichen der vorübergehenden Oxydulbildung. Dann konnten Gutbier und Hofmeier[3]) dieselbe Beobachtung machen, als sie als Reduktionsmittel Hydrazinhydrat anwendeten. In ammoniakalischer Kupfersulfatlösung entsteht zwar das Hydrosol des Cuprooxyds auch nur als Zwischenprodukt; wird aber von einer stark verdünnten, neutralen Kupfersulfatlösung ausgegangen, so bildet sich eine gelbbraune Flüssigkeit, die ohne Zweifel das erwartete Cuprooxydhydrosol darstellt, aber weder für sich, noch bei Zusatz von Gummiarabikum beständig ist, sich an der Luft schnell oxydiert und gleichzeitig gelatiniert. Endlich haben Paal und Leuze[4]) bei ihrer Darstellung des Hydrosols des Kupfers mit Hilfe der bekannten Eiweißabbauprodukte ebenfalls mit Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel das Auftreten des Cuprooxydsols beobachtet, und wenn die Erhitzung des festen Kupferoxydsols im Wasserstoffstrome nicht bis gegen 200° getrieben, sondern die Temperatur auf gegen 150° eingestellt wird, bildet sich das feste Hydrosol des Cuprooxyds. Lottermoser.

Kolloides Cuprioxyd. Nach der Methode von W. Biltz[10]), welche auf der weitgehenden hydrolytischen Spaltung vieler Metallnitrate beruht, läßt sich das Hydrosol des Kupferoxyds deshalb nicht gewinnen, weil auch in stark verdünnter Lösung Cuprinitrat viel zu wenig hydrolysiert ist und durch die Pergamentmembran des Dialysators unzersetzt diffundiert. Es ist aus diesem Grunde notwendig, zu Kupfersalzen noch bedeutend schwächerer Säuren überzugehen, um den gewünschten Erfolg zu erzielen. H. Ley[11]) ist deshalb von dem Kupfersalze des Succinimids, welches in Wasser leicht löslich ist, eine nur geringe Leitfähigkeit besitzt und in Lösung die normalen Reaktionen des Cupriions zeigt, ausgegangen. Wird die wäßrige, blaugrün gefärbte Lösung dieses Salzes einige Tage stehen gelassen oder kurze Zeit nicht zu hoch (auf 70°) erhitzt, so färbt sie sich zunächst dunkelgrün, dann gelbbraun bis tief dunkelbraun, ohne daß eine Trübung zu bemerken wäre. Unterm Mikroskop sind auch bei 1200fach lin. Vergrößerung keine Anzeichen von Inhomogenität zu bemerken, während Elektrolyte ein braunes, schwer filtrierbares Kupferoxydgel ausfällen. Durch kryoskopische Untersuchung der Lösung kann ausgezeichnet das Fortschreiten der Hydrolyse bis zum vollständigen Ablauf verfolgt werden. Das Hy-

drosol läßt sich durch Dialyse weitgehend von Succinimid befreien, büßt dabei aber sehr an Beständigkeit ein, so daß es den Anschein hat, als ob das Succinimid als Schutzkolloid fungierte. Im elektrischen Potentialgefälle wandert das Kolloid nach der Kathode, ist also ebenso wie das des Eisenoxyds positiv geladen.

Mit Hilfe der von Paal mit so großem Erfolge als Schutzkolloide und oft gleichzeitig als Reduktionsmittel verwendeten Eiweißspaltungsprodukte, der Protalbin- und Lysalbinsäure, ist diesem Forscher auch die Darstellung des Kupferoxydsols sogar in fester haltbarer Form gelungen. Die Kupfersalze dieser Säuren, die durch Fällung ihrer Alkalisalze mit löslichen Kupfersalzen entstehen, lösen sich in Alkalien zu tief blauvioletten Flüssigkeiten, die durch abwechselnden Zusatz von Kupfersalz und Alkali bis zum bleibenden Niederschlage sich bedeutend an Kupfer anreichern lassen. Diese Flüssigkeiten enthalten schon das Hydrosol des Kupferoxyds, da bei ihrer Dialyse nur minimale Kupfermengen durch die Membran diffundieren. Während der Dialyse tritt Farbenänderung der Flüssigkeit in braunviolett bis braun ein, ein Vorgang, der dem bei der Hydrolyse des Kupfersuccinimids eintretenden analog ist, sicher dem Übergange des blauen in braunes Kupferoxydgel entspricht und vielleicht auf einem Wasserverluste des Oxyds beruht. Die dialysierten Hydrosole sind sowohl gegen Elektrolyte als gegen Wärme beständig und lassen sich zunächst auf dem Wasserbade, dann im Vakuumexsikkator vollkommen eindunsten. Es entstehen glänzende, schwarze bis schwarzblaue Lamellen, die mit Wasser wieder das ursprüngliche Hydrosol ergeben. Aus diesem bildet sich durch vorsichtigen Säurezusatz ein Gel, welches von Alkali wieder peptisiert wird. Überschüssige Säure löst zu den entsprechenden Cuprisalzen, Ammoniak zu dem bekannten kristalloiden Komplexsalze, welche vollständig diffusibel sind. Sogar gesättigte Kochsalzlösung wirkt kaum ein, nur in einigen Fällen bildet sich in der Hitze ein Gel. 10prozentige Chlorcalciumlösung dagegen läßt in der Hitze ein graubraun gefärbtes Gel entstehen. Durch zweckmäßige Reduktion wird das Hydrosol des Kupferoxyds entweder in das des Kupferoxyduls oder das des Kupfers verwandelt.

Lottermoser.

Hydrogel von Cuprioxyd.[12]) Der wohlbekannte blaue gelatinöse Niederschlag läßt sich nur schwierig auswaschen. Wenn er bei niedriger Temperatur ($<15^0$) aus einer verdünnten, keinen Alkaliüberschuß enthaltenden Lösung gefällt und schnell ausgewaschen wird, so behält er seine reine blaue Farbe auf einige Zeit. Über Schwefelsäure bei 15^0 getrocknet, entspricht dann seine Zusammensetzung ungefähr der Formel $CuO \cdot H_2O$. Wird das wie oben gefällte Hydrogel unter reinem Wasser bei 100^0, oder zwei Tage unter seiner Mutterlauge bei 15^0 aufbewahrt, so verliert es beinahe alles Wasser. Diese Dehydratation wird sowohl durch Alkalien und Salze wie durch Temperaturerhöhung stark beschleunigt. Der Wassergehalt des Gels hängt nicht nur von der Temperatur und dem Wasserdampfdrucke der umgebenden Atmosphäre, sondern auch von seiner Vorgeschichte ab, d. h. die Prozesse der Wasserentziehung und Wasseraufnahme verlaufen zum Teil irreversibel. Die Ursache dieser Erscheinung bildet wohl eine immer nach einer Richtung verlaufende Änderung der inneren (molekularen?) Struktur des Gels, wobei es stetig seine ursprünglich große Wasseraufnahmefähigkeit verliert. Wahrscheinlich nähert sich das Gel allmählich dem kristallinischen Zustande.

Es ist merkwürdig, daß, während das frisch gefällte Gel zwischen 15° und 50°, insbesondere unter dem Einfluß von Alkalien und Salzen, fast sein ganzes Wasser verliert, dasselbe, wenn es von Anfang an unter reinem Wasser oder in einer Atmosphäre von allmählich kleiner werdendem Wasserdampfgehalt aufbewahrt wird, derartige Modifikationen erfährt, daß es sich allmählich der Zusammensetzung und den Eigenschaften des kristallinischen Hydrats, $CuO \cdot H_2O$, nähert. Durch diese Umwandlung verliert allmählich das ursprüngliche Hydrogel die Fähigkeit, sein Wasser spontan abzugeben, und nähert sich dem (kristallinischen) Zustande, worin eine Molekel Wasser durch die gewöhnlichen Valenzkräfte festgehalten wird.[13])

Das Cuprioxydgel besitzt die Fähigkeit, Alkali aus gelösten Alkalisalzen in Freiheit zu setzen, während basische Kupfersalze gebildet werden. Im Falle der Alkalihaloide enthalten die gebildeten Kupfersalze nach Spring und Lucion[13]) Cuprohalogen, während gleichzeitig Hydroperoxyd entsteht.

Donnan.

Kolloides Cuprisulfid. Das Hydrosol des Kupfersulfids ist von W. Spring und de Boeck[14]) entdeckt worden. Sie gewannen es durch mehrmaliges Dekantieren des aus ammoniakalischer Kupfersulfatlösung gefällten Gels mit Schwefelwasserstoffwasser. Der überschüssige Schwefelwasserstoff übt also auf das einigermaßen von Salzen befreite Kupfersulfidgel eine peptisierende Wirkung aus. Worauf diese Wirkung beruht, konnte bis jetzt noch nicht ergründet werden, doch ist es bemerkenswert, daß Linder und Picton[15]) nicht imstande waren, weder das Sol noch sogar das Gel vollkommen von überschüssigem Schwefelwasserstoff zu befreien. Dieselbe Absorptionskraft für dieses Gas zeigen übrigens auch alle anderen Metallsulfide mit der einzigen Ausnahme des Wismutsulfids, so daß Linder und Picton sogar so weit gingen, von Metallhydrosulfiden zu sprechen und Formeln für diese vermeintlich einheitlichen Verbindungen aufzustellen. Es hat hiernach beinahe den Anschein, als ob ein gewisser Überschuß dieses Gases untrennbar auf irgendeine Weise mit dem Kupfersulfide, namentlich auch dem Hydrosole, verbunden wäre. Daß es aber wohl möglich ist, aus einer Cuprisalzlösung durch ungenügende Mengen von Schwefelwasserstoff ein Hydrosol des Sulfids zu erhalten, wobei die Annahme eines irgendwie mit dem Sulfide verbundenen Schwefelwasserstoffüberschusses Schwierigkeiten begegnen dürfte, wird später gezeigt werden.

Die Farbe des Kupfersulfidhydrosols wird von Spring und de Boeck im konzentrierten Zustande als undurchsichtig schwarz, im verdünnten als braun mit grünlichem Schimmer im auffallenden Lichte angegeben. Das Hydrosol ist, wenn es nicht mehr als 5 g CuS im Liter enthält, durchaus beständig. Durch Elektrolyte wird es ins Gel verwandelt. Die Fällungswirkung derselben, nach der Methode von Schulze (siehe bei As_2S_3) untersucht, ist dieselbe, wie sie von letzterem dem Hydrosole des Arsensulfids gegenüber gefunden wurde, d. h. sie nimmt ungeheuer mit der Wertigkeit des Kations des angewendeten Elektrolyten zu, ein Beweis für die negative Ladung der Teilchen des Hydrosols. Auch durch Anätzung des Gels ist das Hydrosol des Kupfersulfids und zwar von Wright[16]) erhalten worden. Wenn Kupfersulfidgel mit zur vollkommenen Lösung unzureichenden Mengen einer Lösung von Cyankalium erhitzt wurde, geht der ungelöste Rest beim Auswaschen mit Wasser schließlich in das Hydrosol über.

Das Hydrosol des Kupfersulfids kann nun ähnlich wie das des Arsen- und Antimonsulfids unmittelbar durch Ionenreaktion gewonnen werden[17], wenn dafür gesorgt wird, daß in der Lösung sowohl vor als nach der Umsetzung die Ionenkonzentration auf ein Minimum beschränkt ist. Beim Arsen kann das durch Verwendung von arseniger Säure erreicht werden, die in Wasser verhältnismäßig reichlich löslich ist und eine geradezu minimale Ionenkonzentration besitzt, welche durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff, (wenn man von dessen Ionenkonzentration absieht, die aber sicher für die Bildung des Hydrosoles wesentlich ist), bis auf die Konzentration der Ionen des Wassers herabgeht; eine Konzentrationsgrenze für die Hydrosolbildung ist hier überhaupt nicht zu erkennen. Beim Antimon geht man vom Brechweinstein aus, einem schwachen Elektrolyten, der aber durch die Umsetzung eine immerhin bemerkbare Ionenkonzentration erzeugt, weshalb auch bald die Grenze der Hydrosolbildung erreicht ist. Beim Kupfer kann man vom Glykokollkupfer, welches in Wasser ziemlich reichlich löslich ist, ausgehen (vgl. die oben erwähnte Darstellung des Cuprioxydsols aus Kupfersuccinimid durch Hydrolyse nach Ley[11]). Das Salz selbst ist nur sehr schwach dissoziiert und die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff erhöht die Ionenkonzentration kaum. Eine kalt gesättigte Lösung des Salzes wird daher durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, sondern gleichgültig, ob das Gas in unzureichender Menge oder im Überschusse eingeleitet wird, entsteht ein in der Durchsicht rein braunes Hydrosol des Kupfersulfids. Ja sogar in der Siedehitze, wobei sich das Salz in bedeutend konzentriertere Lösung bringen läßt, führt die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff zur Hydrosolbildung, jedoch besitzt das entstehende Sol eine tief olivgrüne Farbe. Es erinnert dieses Verhalten sehr an das des Silberhydrosols: auch dieses ist in brauner und in grüner Farbe bekannt. Eine qualitative ultramikroskopische Untersuchung bestätigt diesen Vergleich, wenn auch die Beugungsbilder der Silberteilchen eine viel größere Mannigfaltigkeit und frappantere Verschiedenheit der Farben aufweisen. Das braune Kupfersulfidhydrosol zeigt im Ultramikroskop auch bei weiterer starker Verdünnung nur einen unauflösbaren, schwachen, gelblichen Lichtkegel, wenn die Beleuchtung mit Bogenlicht geschieht, während das grüne Hydrosol eine große Zahl helleuchtender Punkte von rötlich-, grünlich- und bläulichweißer Farbe erkennen läßt. Es ist also einleuchtend, daß es gelingen muß, bei genügender Konzentrationsverminderung der Ausgangslösung in der Kälte ebenso zu einem beinahe optisch leeren Hydrosol zu gelangen, wie dies W. Biltz[18] beim Antimonsulfid und Arsensulfid erreicht hat.

Lottermoser.

Cupriammoniakhydroxyd.[19] Wird das Schweizersche Reagens, erhalten durch Auflösen von Kupferspänen in Ammoniaklösung bei Gegenwart von Luft[20], in einem porösen Tongefäß dialysiert, so diffundieren zuerst Kupfersalz und überschüssiges Ammoniak hindurch. Nach 6—7 Tagen bleibt eine blaue Flüssigkeit im Dialysator zurück, welche kein Kupfersalz mehr an das Außenwasser abgibt, und die Eigenschaften einer kolloiden Lösung besitzt.

Durch das zweifache Volumen Wasser wird die Lösung teilweise, durch das sechs- bis siebenfache vollständig gefällt, wobei ein blauer gelatinöser Niederschlag sich ausscheidet. Kleine Mengen von $MgSO_4$, $CaSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, Essigsäure usw. erzeugen eine Fällung. NaCl und K_2SO_4 sind ohne

Wirkung. Erhitzen auf 40° bis 50° verursacht auch eine Fällung, doch löst sie sich beim Abkühlen wieder auf.

Wird eine Lösung von Zellulose in dem Schweizerschen Reagens während 3 bis 4 Tage dialysiert, so erhält man eine blaue kolloide Lösung, welche auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag von Zellulose liefert. Es genügt aber, etwas Ammoniak hinzuzufügen, um den Niederschlag wieder in Lösung zu bringen. Man darf die Dialyse nicht zu weit treiben, denn sonst gelatiniert der Inhalt des Dialysators und das so erhaltene Gel löst sich nicht wieder in Ammoniak auf, sondern wird zersetzt.

Cupriferrocyanid. Bekanntlich wird das Cupriferrocyanidgel zur Bildung einer kolloiden semipermeablen Membran verwendet. Frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Cupriferrocyanidgel wird durch ein Viertel seines Gewichtes von Ammoniumoxalat „gelöst". Dialysiert man nun diese Lösung, so wird das Ammoniumoxalat fast vollständig entfernt, und man erhält eine dunkle rötlichbraune Flüssigkeit, welche durch Elektrolyte, außer Ammoniumoxalat und Essigsäure, gefällt wird.[21]) Aus dieser kolloiden Lösung wird das Cupriferrocyanid durch verschiedene Fasern (Wolle, Baumwolle, Seide) adsorbiert; doch läßt sich eine annähernd vollständige Fixierung auf die Fasern nicht erzielen.[22])

Donnan.

In neuester Zeit hat sich namentlich Jacques Duclaux[23]) eingehend mit dem durch Ionenreaktion entstehenden Cupriferrocyanid beschäftigt und wichtige Folgerungen für die Hydrosol- und Gelbildung überhaupt gezogen, die zwar meist in Einklang mit schon früher von Jordis[24]) und Lottermoser[25]) ausgesprochenen, aus den Ionenreaktionen zwischen SiO_3'' und $H^\cdot$ resp. $Ag^\cdot$ und Halogenionen hergeleiteten Regelmäßigkeiten stehen, in einigen Punkten aber auch stark abweichen. Zunächst hat Duclaux, wie schon andere Forscher vor ihm erkannt, daß der bei der Reaktion $Fe(CN)_6'''' + 2Cu^{\cdot\cdot}$ entstehende Niederschlag nicht reines Cupriferrocyanid ist, sondern stets noch Kalium enthält. Er hat ferner erkannt, daß dann das Hydrosol entsteht, wenn bei der genannten Ionenreaktion $K_4Fe(CN)_6$ in geringem Überschusse verbleibt. Er nennt diesen Überschuß „partie active", weil mit einer Verminderung ein Unbeständigerwerden des Hydrosols, mit Vermehrung dagegen eine Stabilisierung Hand in Hand geht. Durch Elektrolytwirkung wird das Hydrosol ins Gel verwandelt, ein Vorgang, den Duclaux durch eine Ionenreaktion des hinzutretenden Elektrolyten mit der „partie active" erklärt. Soweit steht Duclaux in vollkommenem Einklange mit den genannten deutschen Forschern. Die Schlußfolgerungen dagegen, die er aus seinen Versuchen über den osmotischen Druck und die Leitfähigkeit seiner Hydrosole zieht, sind deshalb nicht stichhaltig, weil er von der falschen Voraussetzung ausgeht, daß es möglich sei, durch Filtration des Hydrosols mit Hilfe eines Kollodiumfilters die intermicellare Flüssigkeit abzufiltrieren, ohne zu bedenken, daß das kolloide Filter ganz unkontrollierbare Adsorptionswirkungen auf das zu filtrierende Hydrosol ausüben muß.[26])

Lottermoser.

„Kupfersaccharat." Wird einer Saccharose enthaltenden Cuprichloridlösung Kalilauge zugefügt, so entsteht eine tiefblaue Lösung. Wird diese Lösung dialysiert, so verliert sie alles (?) Kalium und Chlor, und im Dialysator bleibt eine grüne kolloide Lösung zurück, welche auf einen Gewichtsteil Kupfer etwa zwei Gewichtsteile Zucker enthält und Kohlensäure begierig aus der Luft anzieht. Diese Lösung ist sehr empfindlich gegen

kleine Mengen Elektrolyte, welche einen lebhaft grünen Niederschlag erzeugen. Auch eine Lösung von Cupritartrat in Alkali soll nach dem Dialysieren eine kolloide Lösung hinterlassen.[27] Die Kupfersaccharatlösung trocknet zu einem Firnis ein.

Cuproacetylid.[28] Setzt man zu einer wäßrigen Lösung reinen Acetylens eine genügende Menge ammoniakalischer Cuprichloridlösung, so erhält man eine tiefrote Lösung, welche durch Zusatz von Gelatine beständig und filtrierbar gemacht wird. Mit der Zeit wird die Lösung rauchbraun. Reine hochrote Lösungen erhält man am besten, wenn durch Zusatz von Hydroxylaminsulfat zur Cuproammoniaklösung die Oxydation der letzteren verhindert wird.

Kupfergläser. Sehr bekannt ist das Aventuringlas (Vetro avventurino), welches in der berühmten Fabrik zu Murano (Venedig) fabriziert wird. Es besitzt eine kupferbraune Farbe und ist mit zahllosen bräunlichgelben Flittern erfüllt, welche starken Metallglanz aufweisen. Unter dem Mikroskop sieht man[29] kleine tafelartige bräunlichgelbe Kristalle, deren Umrisse reguläre sechsseitige oder dreiseitige Figuren bilden. Diese Kristalle befinden sich in einer farblosen Grundmasse. Außerdem sind viele kleinere dem regulären System angehörige Kristalle vorhanden. Die im Aventuringlas vorhandenen Kristalle sind wahrscheinlich metallisches Kupfer.[29, 30]

Außer dem Aventurin sind das karminrote „Rubinglas" und das undurchsichtige hochrote „Porpora" oder „Hämatinon" bekannt. Die letztgenannten Gläser sollen nach Zulkowski[31] Cu_2O entweder gelöst oder im Zustande feinster Verteilung enthalten. Doch scheint es nicht ausgeschlossen, daß sie auch sehr fein verteiltes metallisches Kupfer enthalten.[32]

Inwieweit diese Kupfergläser den wäßrigen kolloiden Lösungen an die Seite zu stellen sind, bleibt zurzeit etwas unsicher. In beiden Fällen hat man es jedoch mit zweiphasigen Gebilden zu tun, worin die Materie in einem eigenartigen Zustande feinster Verteilung vorkommt.

Kupferglasuren. Verwandte Erscheinungen kommen wahrscheinlich bei den Glasuren vor. Auf den englischen Markt kommt jetzt z. B. aus der königlichen Doulton-Fabrik eine tief gelbrote Kupferglasur (rouge flambé), welche durch Reduktionswirkungen erhalten wird. Wahrscheinlich handelt es sich hier nicht (oder nicht ausschließlich) um Cuprooxyd oder Cuprosilicate, sondern um kolloid verteiltes metallisches Kupfer.[33]

Donnan.

Literatur.

1) Lottermoser, Journ. prakt. Chem. (2) **59**, 492, 1899 u. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Band VI, Heft 5—6, S. 61—63, 1901.
2) Billitzer, Ber. **35**, 1933, 1902.
2a) Ehrenhaft, Wien. Anz. **39**, 241—243, 1902.
3) Gutbier u. Hofmeier, Ztschr. anorg. Chem. **32**, 355, 1902 und **44**, 227, 1905.
4) Paal u. Leuze, Ber. **39**, 1550, 1906.
5) Wöhler, Lieb. Ann. **30**, 1, 1839.
6) Paal u. Amberger, Ber. **38**, 1398, 1905.
7) The Svedberg, Ber. **38**, 3616, 1905 und **39**, 1705, 1906. Arkiv f. Kemi etc. **2**, Nr. 14, S. 1 und Nr. 21, S. 1, 1905/6.
8) Burton, Philos. Magaz. (6) **11**, 441.
9) Ehrenhaft, Wien. Ber. **112**, 182, 1903.
10) Biltz, Ber. **35**, 4431, 1902.
11) Ley, Ber. **38**, 2199, 1905.

12) van Bemmelen, Arch. néerl. **30**, 1, 1897.
13) Vgl. auch Tommasi, Bull. soc. chim. (2) **37**, 197, 1882 und Spring und Lucion, Ztschr. anorg. Chem. **2**, 195, 1892.
14) Spring u. de Boeck, Bull. soc. chim. **48**, 165, 1887.
15) Linder u. Picton, Journ. Chem. Soc. **61**, 114, 1892.
16) Wright, Journ. chem. Soc. **43**, 163, 1883.
17) Lottermoser, Journ. prakt. Chem. (2) **75**, 303–305, 1907.
18) Biltz, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen **1906**, Heft 2, S. 9.
19) Grimaux, Compt. rend. **98**, 1434, 1884.
20) Péligot, Ann. chim. phys. (3) **63**, 343, 1861.
21) Graham, „Chemical and Physical Researches".
22) Biltz, Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 1771, 1904.
23) Duclaux, Journ. chim. phys. **5**, 29, 1907.
24) Jordis, Sitz.-Ber. d. physik.-med. Soc. Erlangen **36**, 47, 1904.
25) Lottermoser, Journ. prakt. Chem. (2) **72**, 39, 1905; **73**, 374, 1906.
26) Lottermoser, Zeitschr. physik. Chem. **60**, 451, 1907.
27) Graham, loc. cit. (21), S. 585.
28) Küspert, Ztschr. anorg. Chem. **34**, 453, 1903.
29) Vgl. Washington, Amer. Journ. Science **48**, 411, 1894.
30) Wöhler, Gött. gelehrt. Anzeig. 1842, S. 1785; Vogt, „Mineralbildung in Schmelzmassen" (Kristiania 1892).
31) Zulkowski, Chem. Centralbl. 1897 (I), 891.
32) Ebell, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2429, 1883.
33) Vgl. Seger, Dinglers polyt. Journ. **248**, 168, 1883.

Abgeschlossen Ende November 1907.

Lottermoser und Donnan.

Silber. Ag.

Atomgewicht des Silbers.

Moderner Wert: Ag = 107,883 (O = 16)
Antiker Wert: Ag = 107,930.

a) Wahl des Atomgewichts.

Warum Berzelius zuerst das Vierfache und bis zum Ende seines Lebens, das Doppelte unseres modernen Atomgewichtswertes, Ag = 215,94 d. i. 2 × 107,97 bei O = 16 für das wahre Atomgewicht des Silbers annahm und wie wir zu dem heute richtigen Werte von der Ordnung 108 gekommen sind, all dies haben wir bei der analogen Einleitung zum Atomgewicht des Natriums ausführlich dargelegt. Dalton 1808 nahm Ag = 100 (bei O = 7) an, Meinecke 1817 Ag = 108 und ebenso groß nahm Gmelin 1826 das Äquivalent an. In der Äquivalentnotation schrieb man AgO, AgCl, $AgO \cdot NO_3$, $AgO \cdot SO_3$ usw.

Nach unserer Ansicht ist das Silber in seiner Hauptform AgX einwertig, im „Superoxyd" und seinen Salzen dreiwertig AgX_3. Die den Cupriverbindungen beim Kupfer so ausgesprochene, analoge Verbindungsform AgX_2 ist nicht mit Sicherheit bekannt — daher der große Unterschied zwischen den gewöhnlichen Kupfer- und Silbersalzen.

Wir nehmen an, daß das Atomgewicht des Silbers, Ag = 108, seinem H-Äquivalent gleich ist. Das Atomgewicht steht im Einklange mit den folgenden Gesetzen und Regeln:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die kleinste Menge von Silber, die im Normaldoppelvolum des Dampfes seiner unzersetzt flüchtigen Verbindung, des Chlorsilbers vom Molekulargewicht AgCl, enthalten ist, ist dem Atomgewicht gleich. Auch der Dampf des elementaren Silbers besteht überwiegend aus einatomigen Molekeln = Ag. Kryoskopische Untersuchungen von Lösungen des Silbers in anderen geschmolzenen Metallen ergeben als Minimum ebenfalls ein seinem Atomgewicht gleiches Molekulargewicht. Auch das Verhalten der Silberverbindungen in Lösungen steht im Einklange mit seinem Atomgewicht. Sind sie dissoziiert, so tritt das Silber als einwertiges Kation $Ag^{\cdot}$ auf, aber die Existenz eines dem anionischen Cu^{III} analogen Ag^{III} ist bisher nicht konstatiert worden.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn für die Atomwärme des metallischen Silbers wurde der Wert $a \cdot c = 6{,}0 - 6{,}1$ gefunden, welcher niedrige Wert wohl mit der geringen Komplexität der Silbermolekel zusammen-

hängt. Auch die spezifische resp. die Molekularwärme der Silberverbindungen steht mit dem Atomgewicht des Silbers im Einklang.

3. Mit der Regel von Mitscherlich, denn die einfachen Stoffe Cu, Ag und Au sowie die Verbindungen der einwertigen, den unpaaren Reihen der I. Gruppe angehörenden Elemente Na, Cu, und Ag sind in vielen Fällen isomorph.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Silbers und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 108, eines in der I. Gruppe, 7. Reihe (I — 7), zugleich aber auch in der VIII. Gruppe, 6. Reihe (VIII—6) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Die Methoden, nach welchen sowohl der antike Wert Ag = 107,930 als auch der auf die primäre Basis O = 16 genauer bezogene moderne Wert für das Atomgewicht des Silbers, Ag = 107,883 bestimmt und die Verhältnisse, aus denen diese Werte abgeleitet wurden, haben wir in der Kapiteln „Die Atomgewichte der fundamentalen Elemente“ zusammengestellt.

Brauner.

Silber.

Silber kommt auf der Erdoberfläche in ziemlich allgemeiner Verbreitung vor. Durch die Eruptivgesteine wird es ihr zugeführt, findet sich jedoch daselbst nur in höchst geringer Konzentration. In den vulkanischen Aschen des Tunguragua in Ecuador ist es in einer Verteilung von 1 : 107200 enthalten. Da seine Chlorverbindung schwerlöslich und Chlorion allenthalben ausreichend vorhanden ist, so wird hierdurch seiner Anreicherung in den zirkulierenden Gewässern eine Grenze gesetzt. Das Meerwasser enthält in 100 Litern 1 Milligramm (= 10^{-7} Mol pro Liter). Durch Lateralsekretion sammelt sich das Silber, namentlich in der Form seiner Schwefelverbindungen, auf Erzgängen an, in Gesellschaft namentlich mit Bleiglanz. Als edles Metall wird Silber aus seinen Verbindungen im elementaren Zustand abgeschieden, wenn es der Einwirkung reduzierender organischer Substanz ausgesetzt ist. Daher findet man Silber auf den Gängen seiner Erze zum Teil auch gediegen. Es bildet als solches haar-, draht- und zahnförmige Gebilde und kristallisiert in verzerrten Würfeln und Oktaedern. Die wichtigsten der auf Silber verhütteten Silbererze sind: Silberglanz Ag_2S (Glaserz, Argentit); Hornsilber $AgCl$; Silberkupferglanz $Ag_2S \cdot Cu_2S$; Sprödglaserz $5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$; Rotgiltigerz $3Ag_2S \cdot As_2S_3$ und $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$; Miargyrit $Ag_2S \cdot Sb_2S_3$; Polybasit $8Ag_2(Cu, Fe, Zn)S \cdot Sb_2(As_2)S_3$ und Silberfahlerze (dunkles und lichtes Weißgiltigerz). Große Mengen des hüttenmännisch gewonnenen Silbers liefern der Bleiglanz PbS, ferner Kupferkies $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ (Chalkopyrit) und die Zinkblende ZnS. Bleiglanz ist immer silberhaltig, oft bis zu 1 Proz.

Metallurgie. Das Ausbringen des Silbers aus seinen Erzen geschieht je nach den Bedingungen seines Vorkommens in verschiedener Weise. Die älteste und verbreitetste Methode besteht in dem „Treibprozeß", dem das „Werkblei" unterworfen wird. Werkblei ist mit Blei legiertes Silber, welches gewonnen wird bei der Reduktion der silberhaltigen Bleierze, sowie dadurch, daß Silbererze in geschmolzenes Blei eingetränkt werden. Aus silberhaltigen Kupfererzen wurde das Silber früher durch Saigern des silberhaltigen Kupfers mit Blei, später durch Amalgamation und jetzt durch elektrolytische Raffination gewonnen. Die Amalgamation ist für alle Arten silberhaltiger Erze noch heute im Gebrauch in Ländern, wo es an Brennstoff mangelt, namentlich in Mexiko. Mit diesem Prozeß konkurrierten längere Zeit verschiedene Auslaugeverfahren. Gegenwärtig stammt die Hauptmenge des Silbers vom Bleitreiben und von der elektrolytischen Kupferraffination; nur ein $1/_{18}$ wird noch durch Laugerei und Amalgamation gewonnen. Es sind diese Verfahren fast ganz auf Mexiko beschränkt und ergeben auch hier nur $1/_3$ der einheimischen Produktion.[1])

Die Treibarbeit (Kupellation) besteht darin, daß das Werkblei in einem Herde aus Kalkmergel geschmolzen wird, wobei für reichlichen Luftzug gesorgt wird. Das Blei verbrennt dabei zu geschmolzener Bleiglätte, die aus dem Herde abfließt und hernach auf Blei verarbeitet wird. Das Ende des Vorgangs erkennt man daran, daß der auf der Herdsohle verbleibende Regulus von Silber mit starkem Glanze, dem sogenannten Silberblick, aus der Bleiglätte hervortritt. Man unterbricht dann die Feuerung und schreckt mit Wasser ab. Das so erhaltene „Blicksilber" enthält etwa 95 Proz. Ag. Zu seiner völligen Reinigung von Blei wird es vor dem Gebläse oder im Flammofen nochmals geschmolzen, bis alles Blei oxydiert ist.

Werkblei ist treibwürdig bis herab zu einem Gehalte von 0,02 Proz. Ag. Wird der Silbergehalt geringer, so übersteigen die Bleiverluste (10 Proz.) und die Kosten der Wiedergewinnung des Bleies den Silberertrag. Obwohl nun der Treibprozeß seit den ältesten Zeiten geübt wird, kam man doch erst um 1830 auf den scheinbar sehr naheliegenden Gedanken, vor der Treibarbeit durch einen Kristallisationsprozeß das Silber im Blei anzureichern. Bei langsamer Abkühlung des geschmolzenen Werkbleis kristallisiert silberarmes Blei, während die Mutterlauge sich an Silber anreichert. Auf der Beobachtung dieses Verhaltens beruht das sog. „Pattinsonieren". Blei und Silber bilden als isomorphe Stoffe Mischkristalle in jedem Verhältnis. Die Erstarrungskurve derselben scheint zum Typus III der Roozeboomschen Einteilung zu gehören[2]), nämlich ein Minimum zu besitzen, das bei der Zusammensetzung 2,25 Proz. Ag liegt. Eine Schmelze dieser Zusammensetzung läßt sich nämlich nicht mehr fraktionieren. Das Pattinsonieren wird in einer Batterie gußeiserner Kessel so ausgeführt, daß man von dem im ersten Kessel eingeschmolzenen Werkblei $^7/_8$ des Volumens als Kristalle erstarren läßt und dann mit Sieben in den nächsten Kessel abschöpft, wo sie geschmolzen und wie vorher weiter behandelt werden, usf. Bei dieser Fraktionierung gelangt man zu einer Legierung mit dem erwähnten Höchstgehalt an Silber (2,25 Proz). einerseits und zu einer solchen mit 0,001 Proz. Ag andererseits. Der Pattinsonprozeß gestattet noch die Verarbeitung von Blei mit 0,005 Proz. Ag.

Inzwischen ist das Pattinsonieren durch einen anderen Anreicherungsprozeß ersetzt worden, das Parkesieren, wobei dem geschmolzenen Werkblei Zink zugesetzt wird. Hierbei macht man Gebrauch von dem Umstande, daß Zink und Blei geschmolzen sich fast gar nicht vermischen und daß Silber im Zink viel löslicher ist als im Blei. Bei der Abkühlung schwimmt die früher erstarrende Zinksilberlegierung, der Zinkschaum, auf dem noch flüssigen Blei. Anfänglich machte sowohl die Trennung des mit Sieben abgehobenen Zinkschaumes, dem immer viel Blei anhaftet, in Silber, Zink und Blei Schwierigkeiten, wie auch die Entfernung der 0,7 Proz. Zink aus dem silberarmen Blei. Letzteres geschieht jetzt durch Einblasen von Wasserdampf in das entsilberte Blei, wobei das darin enthaltene Zink in Zinkoxyd übergeht. Der Zinkschaum dagegen wird in zylindrischen Röhren, welche in Gasöfen liegen, destilliert. Das Zink geht in die Vorlage, während der Rückstand, bestehend aus einem Reichblei mit 3,5—4 Proz. Silber am hinteren Ende der Röhre abgestochen und der Treibarbeit unterworfen wird.

Meist enthält das feingebrannte Silber noch wechselnde Mengen von Gold, von denen es durch Auflösen des Silbers in konzentrierter Schwefelsäure oder noch besser durch Elektrolyse nach Möbius getrennt wird. Hierbei wird die Goldsilberlegierung in Platten gegossen und diese als Anoden

in ein Bad mit $^{1}/_{10}$ Proz. Salpetersäure gehängt. Es wird elektrolysiert mit 1,5 Volt und 350 Amp. pro qm. Silber setzt sich kathodisch in Kristallen von 999,5 Gehalt ab, während das Gold in den die Anode einhüllenden Baumwollsäckchen zurückbleibt. Nach Auskochen mit Salpetersäure erhält man Gold von über 999 Tausendteilen. Dieser Prozeß erlaubt noch Legierungen bis herab zu 0,002 Proz. Gold zu verwerten.

Dem Möbiusprozeß werden auch die Goldsilberlegierungen unterworfen, welche die Anodenschlämme der Kupferraffination durch Elektrolyse liefern. Während früher silberhaltige Kupferprodukte der Saigerung, später der Amalgamation und nassen Laugeprozessen unterzogen wurden, pflegt man jetzt edelmetallhaltiges Kupfer (mit mindestens 900 g Ag pro Tonne Rohkupfer), zu elektrolysieren, um das darin enthaltene Silber und Gold zu gewinnen. Hierzu wird das Rohkupfer in Platten gegossen, welche in verbleite Holzkästen, die mit Kupfersulfatlösung gefüllt sind, als Anoden gehängt werden. Bei der Elektrolyse scheidet sich kathodisch Raffinadkupfer ab, im Elektrolyten reichern sich die unedlen Metalle an (Eisen, Nickel, Zink), während Silber, Gold und Platin in den Anodenschlamm gehen. Er pflegt 45 bis 66 Proz. Ag, bis 0,6 Proz. Au und 10—40 Proz. Cu zu enthalten, wird durch Schwefelsäure ausgelaugt und darauf Silber von Gold durch den zuvor geschilderten Elektrolysierprozeß getrennt.

Die Amalgamation ist in Mexiko in der Mitte des 17. Jahrhunderts eingeführt worden. Die Erze, namentlich Silbersulfid, werden dabei in einer Schleppmühle von Mauleseln durch Umherschleppen schwerer Steine zerkleinert. Dann setzt man 4—6 kg Kupfersulfat und 40—60 kg Kochsalz pro Tonne Erz hinzu. Diese werden durch Maulesel in das zerkleinerte Erz eingetreten. Es entsteht dabei Chlorsilber und Schwefelkupfer. Dann kommt für jedes kg Silberinhalt 8 kg Quecksilber zu den Erzhaufen. Nach 3—6 Wochen ist das Silber reduziert; das gebildete Amalgam wird durch Destillation getrennt. Der Verbrauch an Quecksilber beträgt bei diesem unvollkommenen Verfahren das $1\,^{1}/_{2}$fache des ausgebrachten Silbers. In verbesserter Form wurde das Verfahren am Ende des 18. Jahrhunderts in Deutschland eingeführt und stand bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts in Blüte. Man röstete die Erze chlorierend mit überschüssigem Kochsalz und reduzierte hierauf das entstandene Chlorsilber in rotierenden Fässern durch Kupferspäne, später durch Eisenplatten. Nach vollzogener Reduktion wurde das Silber durch Quecksilber amalgamiert und destilliert. Die Fässeramalgamation gestattete das Silber bis auf 0,004 Proz. auszuziehen. Sie wurde durch die inzwischen eingetretenen Verbesserungen im Treibprozeß und durch neu erfundene nasse Verfahren verdrängt. Von diesen sind des historischen Interesses halber zu erwähnen: 1. Das Ausziehen der chlorierend gerösteten Erze mit gesättigter Kochsalzlösung, worin sich Chlorsilber auflöst (Augustin-Prozeß). 2. Geschickt geleitetes oxydierendes Rösten silberhaltiger Kupfersteine liefert Silbersulfat, das durch Wasser ausgelaugt wird (Ziervogel-Prozeß). In beiden Verfahren wird das Silber aus der Lösung durch Kupfer niedergeschlagen. 3. Die chlorierend gerösteten Erze werden durch Thiosulfatlösung ausgezogen und durch Schwefelnatrium gefällt (Patara-Prozeß). Das Schwefelsilber wird im Bleibad auf dem Treibofen eingetränkt.[1])

Im Jahre 1901 lieferten die fünf hauptsächlichsten Silber produzierenden Länder folgende Mengen Silber in kg:

Ver. St. v. Nordamerika	1855426
Mexiko	1715416
Deutschland	403796
Bolivia	290190
Australien	337420

In Deutschland ist der Mansfelder Bezirk zurzeit der bedeutendste inländische Silberproduzent, soweit deutsche Erze in Betracht kommen. Danach kommen die Freiberger Gruben und der Oberharz. Das meiste Silber erzeugen indessen rheinländische Hütten aus ausländischem Erz. — Der Wert des Silbers war bis zum Jahre 1902 in beständigem Sinken begriffen infolge des Überganges der Kulturländer zur Goldwährung.[1]) Der Preis eines kg Silber betrug 1902 Mk. 71,25, das Wertverhältnis zu Gold betrug 1 : 39,15. Von 1902 bis 1907 ist der Silberpreis wieder gestiegen bis nahezu 100 Mk. pro kg.

Silber findet Verwendung als Münzmetall, als Tafelgeräte, zu Schmucksachen, als Reagens in der analytischen Praxis, in der Photographie und in der Medizin.

Arten des Silbers. Silber kommt in einer kristallinischen und in einer oder mehreren amorphen Formen vor.

1. Kristallinisches Silber. Kristallform: regulär. Farbe: in Stücken rein weiß von schönem Metallglanz; in sehr dünner Schicht im durchfallenden Licht blau. Man erhält solche dünne Schichten, wenn man auf einer Glasplatte einen dünnen Silberspiegel niederschlägt, indem man Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung mit Seignettesalz versetzt. In feiner Verteilung, wie man es durch galvanischen Niederschlag, durch Reduktion aus seinen Salzen mit unedlen Metallen oder Ferrosulfat erhalten kann, ist das aus mikroskopischen Kristallnadeln bestehende Silber ein graues bis schwarzes Pulver. Durch Zusammendrücken unter dem Probierstahl wird es glänzend weiß. Auch Silberspiegel zeigen unter dem Mikroskop kristalline Struktur. Die weiter unten zu beschreibenden amorphen Silberarten sind unbeständig in bezug auf die kristalline und gehen durch Erhitzen in diese über. Schmelzpunkt: 962° (Berthelot[3])); 960,5° (Heycock und Neville[4])). Schmelzwärme: 2275 cal pro Grammatom. Silber kann im elektrischen Ofen destilliert werden (Moissan, Kahlbaum); es kocht im Knallgasgebläse. — Spezifisches Gewicht des destillierten Silbers ungepreßt: 10,4923, gepreßt 10,5034.[5]) — Spezifische Wärme desselben ungepreßt 0,05608, gepreßt 0,05623[5]) cal; daraus die Atomwärme 6,06 cal. — Härte: 2,7 nach der Mohsschen Skala[6]), absolute Härte nach Hertz und Auerbach: 91 kg/qm.[6a]) Silber ist elastisch, sehr dehnbar, schweißbar, hat für Wärme und Elektrizität die größte Leitfähigkeit unter allen Metallen. Die Wärmeleitfähigkeit des Silbers verhält sich zu der des Kupfers wie 100 : 73,6. Weicher Silberdraht von 1 mm Durchmesser hat bei 0° für 1 km Länge einen Widerstand von 19,37 Ohm. Geschmolzenes Silber lumineszíert. Der Dampf des Silbers ist blaßblau. — Geschmolzenes Silber löst Sauerstoff auf. Beim Abkühlen des mit Sauerstoff gesättigten geschmolzenen Silbers steigt die Sauerstofftension, während sauerstoffarmes Silber kristallisiert. Hierdurch wird die Erscheinung des „Spratzens" des Silbers veranlaßt, nämlich eine Bildung von Sauerstoffblasen im Innern der geschmolzenen Silbermasse, welche die oberflächliche Erstarrungskruste durchbrechen und kleine Eruptionskrater auf ihr

hervorrufen. Ein Gehalt von Sauerstoff im geschmolzenen Silber drückt den Erstarrungspunkt desselben proportional seinem Gehalte herab und verwandelt übrigens den Erstarrungspunkt in ein Erstarrungsintervall. 8 g geschmolzenes Silber, mit Luftsauerstoff gesättigt, geben beim Erstarren 7,8 ccm Sauerstoff ab.[7]) — Auch festes Silber löst Sauerstoff, nach Dumas[8]) 1 Volum Silber 2/3 Volume Sauerstoff von 0° und Atmosphärendruck. Blattsilber absorbiert beim Glühen an der Luft 1,37 Vol. Sauerstoff[9]), sowie auch etwas Stickstoff und Spuren von Kohlensäure. Bei 760° C diffundieren durch Silberblech von 1 mm Dicke pro Stunde und Quadratmeter 1700 ccm, bei der Dicke von 0,5 mm 3330 ccm Sauerstoff unter dem Druck von 1 Atm. Läßt man Luft diffundieren, so geht neben einer Spur Stickstoff 890 ccm Sauerstoff pro Stunde und Quadratmeter durch ein Blech von 1 mm Dicke, bei halb so großer Dicke 1640 ccm.[10]) Zur Darstellung reinen Silbers löst man nach Stas[11]) käufliches Silber oder Silbermünzen in Salpetersäure, verdampft die Lösung zur Trockne, schmilzt die Salzmasse zur Zerlegung von Platinnitrat, löst in Ammoniakwasser und versetzt die geklärte, filtrierte und verdünnte Lösung mit der berechneten Menge Ammoniumsulfit, worauf nach Erwärmen und Stehenlassen Silber sich kristallinisch absetzt. Das gewaschene und getrocknete Silber schließt nach Th. W. Richards[11a]) etwas Wasser ein; um es davon zu befreien, muß es über gebranntem Kalk geschmolzen werden. Diese Operation muß man im Wasserstoffstrom und schließlich im Vakuum vornehmen, um zu vermeiden, daß das Silber dabei Sauerstoff aufnimmt. — Man kann auch Silbernitratlösung zunächst mit Salzsäure fällen und das gewonnene Chlorsilber durch Kochen mit Kali und Zucker reduzieren. Nach Stas wird die Kalilauge und die gesättigte Milchzuckerlösung zuvor mit Schwefelkalium versetzt zur Fällung von Metallen, hierauf der Schwefel mit frisch gefälltem Silberoxyd entfernt. Die Reduktion soll bei 70—80° vorgenommen und das abgeschiedene Silber mit verdünnter Schwefelsäure, Ammoniak und Wasser gewaschen werden. Das getrocknete Silber ist vor dem Gebläse auf einem Stück gebranntem Kalk zu schmelzen und in Wasser zu werfen. Es enthält nach Stas 99,995 Proz. — Oder man löst Silber in Schwefelsäure von 58° Bé bei 130° (Trennung von Gold), läßt Silbersulfat kristallisieren, rührt dieses mit Wasser an und setzt Eisen zu, wodurch das Silber allmählich gefällt wird (Frankfurter Scheideanstalt). — Oder man elektrolysiert eine Lösung von Kalium- oder Ammoniumcyansilber. Das kathodisch abgeschiedene Silber hat nach dem Schmelzen im Knallgasgebläse nach Stas einen Titer von 99,997 bis 99,999.

2. Amorphes Silber. Das natürliche fadenförmige Silber ist amorph, ebenso dasjenige, welches durch Zersetzung von Schwefelsilber mit Wasserstoff erhalten wird. Auch gewalztes Silber ist nicht erkennbar kristallin, wird es aber durch Erhitzen auf Rotglut. Das mit Zucker aus Chlorsilber reduzierte violette Silber ist ebenfalls amorph, durch Erhitzen auf 300° wird es unter Erglühen weiß (Stas), indem es in das kristallinische Silber übergeht. Der Energieunterschied zwischen dem amorphen und kristallinischen Silber scheint sonach bedeutend zu sein. Indessen ist derselbe keine durch den bloßen Unterschied von amorph und kristallin völlig definierte Größe, sondern es gibt vom amorphen Silber eine Reihe verschiedener Zustände, die durch verschiedenen Energieinhalt gekennzeichnet sind; nur ist es fraglich, ob diese stetig ineinander übergehen oder unstetig. Im letzteren Fall hätte man zwischen mehreren Arten amorphen Silbers zu unterscheiden. — Die un-

beständigste Form des amorphen Silbers ist jedenfalls die kolloid lösliche. Ausführliches über das **kolloidale Silber** s. S. 736.

Wenn man Silbernitratlösung in ammoniakalischer oder schwach alkoholischer Lösung mit organischen Stoffen, wie Natriumcitrat, Seignettesalz, Dextrin, Tannin, Formaldehyd usw., eventuell unter Zusatz von Ferrosulfat, reduziert, so erhält man einen schokoladefarbenen Schlamm, welcher das **Hydrogel** des Silbers ist.[12]) Derselbe löst sich in Wasser zum Hydrosol des Silbers. Aus dem Sol kann das Gel in unverändertem Zustand durch passende Zusätze, z. B. Alkohol, gefällt werden. Nach der Filtration löst sich das Gel in reinem Wasser wieder auf. An der Luft getrocknet bildet das Gel blaugrüne glänzende Brocken, die mehr oder weniger Wasser in fester Lösung enthalten. Es ist unter dem Namen Argentum Credé Handelsartikel. Die Fällung des Sols und Lösung des Gels kann wiederholt werden, ist sonach ein umkehrbarer Vorgang, ähnlich der Fällung einer Gelatinelösung, etwa durch Alkohol. Der Vorgang wird wohl in einer Änderung der Oberflächenspannung des Kolloids gegen die lösende Flüssigkeit begründet sein. Bei negativer Oberflächenspannung verteilt sich das Kolloid in Lamellen im Lösungsmittel, bei positiver schrumpfen die Lamellen und scheiden sich ab.

Zusatz von Elektrolyten zum Sol des Silbers ruft die Abscheidung eines schwarzen Sediments hervor, das sich nicht mehr kolloid löst. Hierdurch geht also das Silber in eine andere, beständigere, aber noch amorphe Form über. Dasselbe Sediment tritt im Silbersol allmählich durch Alterung auf. Diese Alterung wird sehr beschleunigt im Licht.

Das Sol des Silbers fällt, wie die Sole anderer Metalle, durch seine intensive Färbekraft auf. Indes ist die Farbe des Silbersols verschieden je nach der Art seiner Herstellung und nach seinem Alter. Charakteristisch ist die schön purpurrote Farbe, welche beim Altern durch goldbraun allmählich ins Absinthfarbene übergeht: hellgraugrün in der Draufsicht und hellbraun in der Durchsicht. Manchmal wurde auch grüne und blaue kolloide Silberlösung beobachtet (Carey Lea, Muthmann, Gutbier[13]), J. C. Blake[14])). Demnach gibt es verschiedene Zustände des Silbersols, die wohl auf verschiedener Größe der kolloid gelösten Silberpartikeln beruhen. Die kleinsten Partikeln, also sozusagen die vollkommenste Lösung und damit zugleich der unbeständigste Zustand, scheint in den tiefroten Lösungen vorzuliegen. Dieselben haben die größte Färbekraft.

Silbersol erhält man auch nach Bredig[15]) durch elektrische Zerstäubung, wenn man zwischen Silberdrähten unter Wasser einen Lichtbogen herstellt, als durchsichtige, braune Flüssigkeit. Die Kolloidteilchen des Sols sind von inframikroskopischer Größe, lassen sich aber durch das Tyndallsche Phänomen (Polarisierung des von den Teilchen reflektierten Lichtes senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahles) erkennen. Das Gel des Silbers ist nach Overbeck[16]) kein metallischer Leiter der Elektrizität. Bemerkenswert ist, daß kolloid gelöstes Silber in schwach saurer Lösung kathodisch, in schwach alkalischer Lösung anodisch wandert.[17]) Danach haben die Teilchen gegen ihr Medium eine, wenn auch kleine, elektrische Ladung, deren Zeichen wechselt, wenn das Medium von saurer zu alkalischer Reaktion übergeht. In neutraler Lösung wandert kolloides Silber anodisch; es wird durch positive (kathodisch wandernde) Kolloide, z. B. Eisenoxydsol, gefällt.

Da Kolloidsilber ein unbeständiger Körper ist, so muß man bei seiner Darstellung mit Vorsicht verfahren. Ein brauchbares Rezept ist das folgende

(Carey Lea): man versetzt 200 ccm 10prozentige Silbernitratlösung mit einer Mischung von 200 ccm 30proz. Ferrosulfatlösung und 250 ccm 40proz. Natriumcitratlösung, der vorher 50 ccm 10proz. Sodalösung zugesetzt wurden. Nach eintägigem Stehen hat sich ein schokoladefarbener Schlamm abgesetzt, von dem die überstehende Flüssigkeit abgehebert wird. Man bringt den Schlamm auf eine Nutsche und läßt ihn abtropfen. Dann rührt man ihn mit wenig Wasser zu einem Brei an und versetzt unter Rühren mit 70proz. Alkohol, wobei sich das Gel feinpulvrig abscheidet. Es wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Zur Lösung wird das so gewonnene Produkt erst mit wenig Wasser zu einem Brei verrührt, dann in der gewünschten Weise mit Wasser verdünnt und durch ein Filter gegossen. 1proz. Silberlösung von satter goldbrauner Farbe läßt sich so bequem herstellen. Die letzten Spuren der zur Fällung benutzten Reagenzien lassen sich naturgemäß schwer völlig beseitigen, da Kolloidstoffe sehr schwer quantitativ auswaschbar sind.

Mit Kolloidsilber hat man es häufig auch in der Photographie zu tun. Das fuchsrote Silberbild, das bei Belichtung der Chlorsilberalbumin- und -gelatinepapiere unter einem Negativ entsteht, ist zweifelsohne kolloid lösliches Silber. Auch erhält man durch Einwirkung verschiedener Entwickler, namentlich des Oxalatentwicklers, auf Kollodionplatten oft Negative, die purpurrot in der Durchsicht aussehen. Diese Farbe deutet darauf hin, daß solche Negative wenigstens teilweise aus kolloidem Silber bestehen.

Silber in fester kolloider Lösung liegt wahrscheinlich in dem mit Silber gelb gefärbten Glase vor, ähnlich wie das Goldrubinglas eine feste kolloide Lösung von Gold in Glas ist. — In Mischung mit kolloidem Zinndioxyd erhält man kolloides Silber als sog. Silberpurpur durch Fällung von Silbernitrat mit einem Stannosalz ($Sn(NO_3)_2$ oder $SnCl_2$). Silberpurpur ist ein dunkelpurpurbrauner bis braunschwarzer Niederschlag, getrocknet von bronzeähnlich metallglänzender Oberfläche.

Chemische Eigenschaften des Silbers. Von Wasser und dem Luftsauerstoff wird Silber nicht oxydiert. Ozon schwärzt blankes Silber unter Bildung eines Silberperoxyds (Ag_2O_2?), wozu jedoch Feuchtigkeit unerläßlich ist.[18]) Schwefel, Schwefelwasserstoff, sowie organische Schwefelverbindungen bilden mit Silber Schwefelsilber (Ag_2S). Die Schwärzung der Silbergegenstände an der Luft wird hauptsächlich der vereinigten Wirkung der schwefligen Säure und des Rußes zugeschrieben.[19]) Salpetersäure löst Silber oxydierend auf, ebenso konzentrierte Schwefelsäure. Beide Reaktionen werden zur Trennung der Legierungen des Silbers mit Gold benutzt. Verdünnte Säuren wirken auf Silber nicht ein. Schmelzende Alkalien greifen Silber fast nicht an, daher werden Gefäße aus Silber zur Aufnahme alkalischer Schmelzen im Laboratorium gebraucht. Indessen findet doch durch den Luftsauerstoff unter geschmolzenem Kali eine geringe Oxydation statt, wobei das gebildete Silberoxyd von der Schmelze aufgenommen wird.[20]) Die Halogene greifen Silber langsam an. Cyankalium löst es bei Luftzutritt oder Gegenwart von Hydroperoxyd leicht auf. Quecksilber amalgamirt.

Silberion. Das Silber bildet ein einwertiges farbloses Ion. Seine elektrolytische Beweglichkeit bei 18° beträgt $l = 54{,}3$ rez. Ohm (Kohlrausch). Der Temperaturkoeffizient bei 18° beträgt $\alpha_{18} = dl/dt_{18} = 0{,}0229$. In $^1/_{10}$ normaler Lösung ist die Wanderungsgeschwindigkeit bei 1 Volt Spannungsabfall pro cm:

bei	0^0	18^0	25^0	$29{,}1^0$	45^0	
	0,000324	0,000455	0,000525	0,000548	0,000753	cm/sec.

Das elektrochemische Äquivalent des Silbers, d. h. das Verhältnis des Gewichts wandernden Silberions in Grammen zur gleichzeitig wandernden Elektrizitätsmenge in Coulombs ist 0,0011172 g[21]; 0,0011193 g[22]; 0,0011183 g[23]; 0,0011180.[24] Die Ionisierungswärme beträgt —26200 cal.[25] Das elektrolytische Potential Ag|1nAg˙ bei 25^0 beträgt $\varepsilon_h = + 0{,}784 + 0{,}059 \log C$ Volt (H_2|H˙ = 0) (vgl. Nachtrag S. 852ff.), wobei C die Konzentration des Silberions (Mole pro Liter) bedeutet. Die Haftintensität des Silberions ist, wie dieses Potential zeigt, klein. In der Spannungsreihe steht Silber zwischen Quecksilber und Platin. Hierdurch charakterisiert sich das Silber als edles Metall; es kann durch alle Metalle vom Quecksilber aufwärts aus seinen Salzen abgeschieden werden. — Entsprechend der geringen Elektroaffinität des Silberions hat dasselbe eine große Tendenz, komplexe Ionen zu bilden. Über diese siehe den Abschnitt: Komplexionen des Silbers (S. 726).

Es ist wahrscheinlich, daß außer dem gewöhnlichen Silberion Ag˙ durch Selbstkomplexbildung einwertige Ionen von der Zusammensetzung Ag_2˙ oder Ag_3˙ in wäßriger Lösung vorkommen. Dieselben entstehen an der Anode des Silbercoulometers und geben durch ihre Zersetzung in Silber und Ag˙ Veranlassung zur Entstehung des Anodenschlammes.[25a] Die Reaktion: $Ag + Ag\cdot \rightleftarrows Ag_2\cdot$ hat eine allerdings geringe Wärmetönung, so zwar, daß sich das Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur zugunsten der Ag_2˙-Ionen verschiebt. Daher gelang es Bose[25b], Silber aus Silbernitratlösung umzukristallisieren, indem er die Lösung zwischen einem erhitzten, mit granuliertem Silber gefüllten und einem gekühlten Rohre zirkulieren ließ. Über den entsprechenden Vorgang beim Kupfer siehe S. 519.

Verbindungen des Silbers. Fast alle Salze des Silbers leiten sich ab vom einwertigen Silberion Ag˙, nur einige wenige von einem offenbar durch Metallkomplexbildung entstandenen Ion Ag_2˙, hierher gehören die Subhaloide Ag_2F, Ag_2Br, Ag_2Cl, Ag_2J. Mit Wasserstoff verbindet sich Silber nicht; Kohle wird von geschmolzenem Silber etwas aufgelöst, beim Erkalten wieder abgeschieden. Mit Stickstoff verbindet sich Silber auch nicht. Dagegen erhält man unbeständige, explosible Verbindungen von Silber mit Kohlenstoff, beziehungsweise Stickstoff durch Wechselzersetzung von Silbernitrat mit Acetylen und Stickstoffwasserstoffsäure. Mit Silicium ist keine wohl definierte Verbindung bekannt. Mit Metallen gibt Silber eine größere Anzahl Verbindungen, siehe den Abschnitt: Legierungen. — Die Reihenfolge schwerlöslicher Salze des Silbers ist die folgende: Chlorsilber $1{,}5 \cdot 10^{-5}$, Cyansilber $2{,}2 \cdot 10^{-6}$, Rhodansilber $1{,}08 \cdot 10^{-6}$, Bromsilber $7{,}15 \cdot 10^{-7}$, Jodsilber $1{,}05 \cdot 10^{-8}$, Schwefelsilber $1{,}0 \cdot 10^{-17}$ Mole Silberion pro Liter bei 25^0. Das Reagens auf Silberion im Gang der qualitativen Analyse ist Salzsäure, wodurch weißes Chlorsilber gefällt wird, unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak, am Lichte sich violett färbend. Die Wägungsform des Silbers ist entweder Chlorsilber, welches in 100 Teilen 75,27 Teile Silber enthält, oder Silber selbst, nachdem es aus seinen Salzlösungen durch Elektrolyse abgeschieden wurde. Am häufigsten, namentlich in den Münzanstalten, wird Silber maßanalytisch bestimmt, indem (nach Gay-Lussac) das gelöste Silbersalz mit Chlornatriumlösung bekannten Gehalts so lange versetzt wird, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht.

Silbersubfluorid, Ag_2F. Trägt man in eine gesättigte Lösung von AgF fein verteiltes Silber ein und erwärmt auf dem Wasserbad, so erhält man ein kristallinisches Pulver von Bronzefarbe, das die Zusammensetzung Ag_2F besitzt. Die Umwandlung ist nach Guntz[26]) mit einem Wärmeverbrauch von 700 cal für Ag + AgF (fest) verknüpft. Dies Halbfluorid ist hauptsächlich von Interesse, weil es von den Silberverbindungen der Ag_4O-Stufe die einzige kristallisierte und daher die bestcharakterisierte der ganzen Reihe ist. Es steht jedoch dahin, ob das Subfluorid in heterogenen Systemen als Phase konstanter Zusammensetzung, als chemisches Individuum auftritt, oder ob es mit Silber und mit Fluorsiber homogene Mischungen bildet, wie dies von seinen Verwandten, dem Subchlorid und Subbromid, wahrscheinlich ist. Durch doppelte Zersetzung mit Wasserdampf bei 180° soll man aus dem Subfluorid das Suboxyd Ag_4O erhalten.[27])

Silberfluorid. Fluorsilber ist ein in Wasser leicht lösliches Salz, das man durch Auflösen von Silberoxyd in Flußsäure erhält. Im anhydrischen Zustand gewinnt man es aus seiner Lösung durch Abdampfen im Vakuum als gelbe amorphe Masse, die unter Rotglut zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt, wonach sie bei langsamer Abkühlung zu einer kristallinischen blättrig-strahligen Masse erstarrt. Spezifisches Gewicht: 5,852 bei 15,5° (Gore[28])). Es ist löslich unter Wärmeentwicklung in 0,55 Teilen Wasser bei 15,5°; die Lösung reagiert neutral. Die elektrolytische Dissoziation beträgt in normaler Lösung 57 Proz., in zehntelnormaler 82 Proz[29]), fast übereinstimmend mit der von $AgNO_3$. Bei Verdünnungen von über 200 l übersteigt seine elektrische Leitfähigkeit, wohl infolge von Hydrolyse, erheblich den theoretischen Grenzwert $\Lambda_{\infty 18^\circ} = 101{,}6$. Eine Lösung von Fluorsilber löst Silberoxyd auf, wobei sich wahrscheinlich komplexe Kationen $(Ag_2OH)^\cdot$ bilden.[29]) Die Lösung reagiert dann basisch. Die Bildungswärme[30]) berechnet sich aus: $Ag_2O + 2HF$ (Gas) $= 2AgF + H_2O$ (flüssig) $+ 32800$ cal zu $Ag + F = AgF + 23700$ cal.

Die hohe Löslichkeit des Silberfluorids steht im Gegensatz zu der Schwerlöslichkeit der übrigen Silberhaloide, befindet sich jedoch im Einklang mit der Abegg-Bodländerschen Regel, wonach die Löslichkeit der Salze eines Kations im allgemeinen der Haftintensität seiner Anionen parallel läuft. In der Tat findet man vom Fluorsilber zum Chlor-, Brom-, Jodsilber eine stufenweise Löslichkeitsabnahme.

Geschmolzenes Fluorsilber leitet die Elektrizität scheinbar metallisch; es soll trocken am Lichte unveränderlich sein; an feuchter Luft wird es mit der Zeit unlöslich, wohl durch Bildung eines basischen Salzes. Das trockene Salz absorbiert 844 Vol. Ammoniak.

Beim Verdunsten wäßriger Lösungen von Fluorsilber entstehen je nach den Bedingungen zwei verschiedene Hydrate: 1) $AgF \cdot H_2O$ bildet kleine gelbliche Würfel nach Frémy[31]), große, zerfließliche, quadratische Kristalle nach Marignac[32]), die beim Erhitzen Flußsäure entweichen lassen, während basisches Salz $Ag_2F(OH)$ hinterbleibt. 2) $AgF \cdot 2H_2O$ wird beim Stehen einer konzentrierten Lösung erhalten. Das Salz bildet nach Pfaundler glashelle harte Prismen. Die Bildungswärme desselben beträgt nach Guntz[33]): $AgF + 2H_2O = AgF \cdot 2H_2O + 4900$ cal. — Aus AgF-Lösung mit überschüssiger freier Flußsäure kristallisiert ein saures Salz von der Zusammensetzung $AgF \cdot HF$; kleine, braune, zerfließliche Kristalle.[34]) Beim Auflösen von Fluor-

silber in reinem Fluorwasserstoff entstehen bei starker Abkühlung weiße, an der Luft rauchende Kristalle $AgF \cdot 3HF$.[35])

Die Angaben über die Farben der Silberfluoride sind wohl zweifelhaft; alle Verbindungen dürften farblos sein und ihre beobachteten Färbungen wohl kleinen Beimengungen von Zersetzungsprodukten (Ag_2O oder Ag-Metall) verdanken.

Halbchlorsilber, Ag_2Cl. Wenn man Silbersubfluorid mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 140° erhitzt, erhält man nach Guntz[27]) Silbersubchlorid, Ag_2Cl, ebenso nach Vogel[36]) durch Wechselzersetzung von Silbernitrat mit Kupferchlorür. Durch Ammoniak wird Chlorsilber herausgelöst, durch Salpetersäure wird Silber gelöst, während Chlorsilber mit einem kleinen Überschuß an Silber, etwa 1 Proz., zurückbleibt. Versetzt man kolloid gelöstes Silber mit der für Halbchlorsilber berechneten Menge frischen Chlorwassers, so erhält man Halbchlorsilber zunächst in kolloider Lösung von rehbrauner Farbe. Nach dem Fällen des Sols und Trocknen stellt das Halbchlorsilber ein lichtbraunes Pulver dar.[37]) Als braunes Pulver erhält man Halbchlorsilber auch aus metallischem, fein verteiltem Silber, am besten Blattsilber, durch schwache Oxydationsmittel, namentlich Kupferchlorid.

Daß das nach einem der genannten Verfahren dargestellte Halbchlorsilber ein chemisches Individuum sei, scheint ausgeschlossen. Man kann nämlich durch abgestuftes Chlorieren von kolloidem Silber mit Chlorwasser eine stetige Reihe homogener Mischungen aus Silber und Chlorsilber herstellen.[37]) Diese Gemische haben in kolloider Lösung bis zur Bruttozusammensetzung Ag_2Cl eine grünliche Farbe, bei steigendem Chlorgehalt geht die Farbe durch gelbrot, purpurrot, rosenrot in hellrosa (bis lila) über, wenn die Zusammensetzung sich AgCl annähert. Es scheint darnach, daß Silber (in kolloidem Zustand) sich in allen Verhältnissen mit Chlorsilber mischt, so daß von Halbchlorsilber als einer Phase konstanter Zusammensetzung nicht die Rede sein kann. Gleichwohl besteht Halbchlorsilber sehr wahrscheinlich als wesentliche Molekelgattung in den festen Lösungen der Bestandteile Ag und AgCl. Man hat sich in diesen ein Dissoziationsgleichgewicht $Ag + AgCl \rightleftarrows Ag_2Cl$ zu denken. Fraglich ist jedoch, nach welcher Seite das Gleichgewicht hinneigt. Ist in den homogenen Silber-Chlorsilber-Mischungen Ag_2Cl nicht merklich vorhanden, so müßten die Potentiale derselben gegen ihre gesättigte Lösung denjenigen Verlauf nehmen, der in nebenstehender Figur 1 durch die bilogarithmische Kurve vorgestellt wird. Die Abszisse stellt die Zusammensetzung der Gemische dar, die Ordinate die Potentiale im Vergleich zu dem als Nullpunkt genommenen Potential von kompaktem Silber (derselben Form wie in den Gemischen) neben kompaktem Chlorsilber und dessen gesättigter Lösung. Ist jedoch Halbchlorsilber in erheblichem Betrage vorhanden, so entstehen Abweichungen von dem einfachen Verlauf, wie sie die andere Kurve der Fig. 1 zur Anschauung bringt. Je geringer die Dissoziation des Halbchlorsilbers ist, desto steiler verläuft der Kurvenzug zwischen a und b und desto größer wird der Potentialunterschied in diesem Intervall. Nach den ersten darauf gerichteten Untersuchungen von Luther[38]) schien der Unterschied zwischen a und b sehr bedeutend zu sein; Messungen von Baur[39]) ließen ihn geringer erscheinen, und nach den Ergebnissen einer von Heyer[40]) ausgeführten Unter-

suchung kann es fraglich sein, ob er nicht ganz unwesentlich ist. Inzwischen spricht der Umstand, daß die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlor und den Silber-Chlorsilbergemischen groß ist für die Gemische unterhalb Ag_2Cl, klein dagegen für diejenigen oberhalb Ag_2Cl, sowie gewisse Zustandseigenschaften (Farbenempfindlichkeit, siehe unten) dafür, daß Halbchlorsilber doch eine vorherrschende Molekelgattung in den betrachteten Gebilden sei.[41])

Den in der Figur 1 dargestellten Potentialverhältnissen entspricht der Umstand, daß die rosenroten Halbchlorsilber-Chlorsilbermischungen, welche

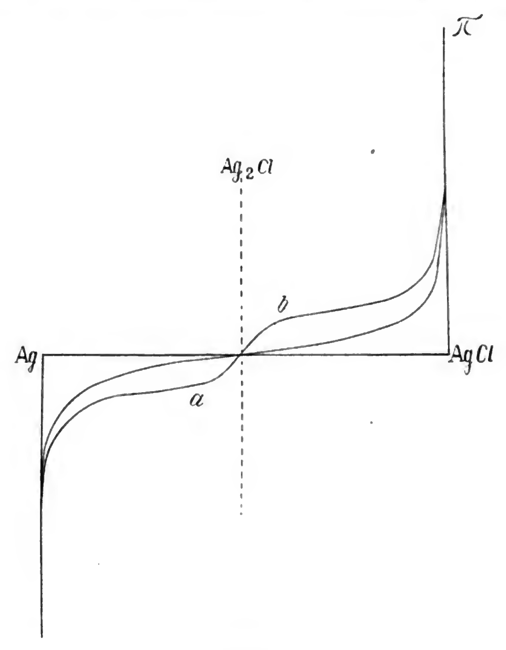


Fig. 1.

nur etwa 1 Proz. mehr Silber enthalten als Chlorsilber[39]), und ebenso die sichtbare Schwärzung des belichteten Chlorsilbers und auch das latente photographische Bild[41]) nicht verändert werden durch Oxydationsmittel wie starke Salpetersäure und starke saure Ferrialaunlösung.

Die rosenroten bis purpurbraunen Halbchlorsilber-Chlorsilbergemische kann man auch durch Wirkung kolloiden Silbers auf eine Suspension von Chlor-

silber erhalten, sowie nach Carey Lea[42]) durch Wirkung fast aller Reduktionsmittel, namentlich organischer Substanzen, ferner durch Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber und nach Ed. Becquerel[43]) bei der elektrolytischen Chlorierung von Silberplatten. Carey Lea nennt diese Gemische „Photochloride". Die Photochloride haben die merkwürdige Eigenschaft der Farbenempfindlichkeit, und zwar bilden sie das Spektrum farbenrichtig ab. Es kommt diese Eigenschaft sämtlichen Gemischen zwischen Ag_2Cl und AgCl zu.[37]) Die Farbenwiedergabe besteht in einer stofflichen Änderung des Photochlorids und ist umkehrbar[44]), d. h. die durch blaues Licht erzeugte blaue Körperfarbe verwandelt sich durch Belichtung mit rotem Licht in eine rote und so fort. Zur Farbenphotographie eignet sich das Verhalten des Photochlorids indessen nicht, da unter den farbigen Modifikationen weiß fehlt. Weißes Licht bringt vielmehr nur eine Dunkelung hervor. Die Ursache der Farbenempfindlichkeit und Farbenanpassung wird man darin suchen müssen, daß es verschiedene Modifikationen von Halbchlorsilber gibt, die verschiedene Farben besitzen (rot, gelb, blau usw.) und sämtlich lichtempfindlich sind. Die rotbraune Farbe des chemisch bereiteten Photochlorids käme durch die Farbenmischung der verschiedenen, gleichzeitig entstandenen und gleich beständigen Arten des Halbchlorsilbers zustande. Durch Licht von bestimmter, z. B. blauer Farbe verwandeln sich die andersfarbigen Arten in blaues Halbchlorsilber usf., indem die mit dem einfallenden Licht übereinstimmend gefärbte Art diesem gegenüber die haltbarste ist (Wiener), weil sie es reflektiert und die Energie daher nicht mehr aufnimmt.

Chlorsilber. Chlorsilber wird als weißer, sich zusammenballender, später pulveriger, amorpher Niederschlag erhalten durch Versetzen einer Lösung eines Silbersalzes mit der eines Chlorids oder mit Salzsäure. Wegen seiner Schwerlöslichkeit ist dieser Niederschlag das hauptsächliche Reagens sowohl auf Silberion, wie auf Chlorion. — Chlorsilber kommt in der Natur in regulären Kristallen vor, als sog. Hornsilber. Es ist geschmeidig, perlgrau, fettig-diamantglänzend, vom spezifischen Gewicht 5,31 bis 5,55. Durch Auflösen des amorphen Chlorsilbers in starker Salzsäure oder Ammoniak und Verdunsten erhält man es kristallisiert; desgleichen wenn die Einwirkung von Salzsäure auf Silbernitrat dadurch verlangsamt wird, daß man die beiden Lösungen durch Diffusion sich vermischen läßt. Das amorphe Chlorsilber schmilzt, d. h. erweicht bei 480^0 bis 490^0 zu einer pomeranzengelben Flüssigkeit. Nach dem Erstarren hat es ein spezifisches Gewicht von 5,45 bis 5,59. Bei 1735^0 wird die Dampfdichte von Biltz und V. Meyer[45]) zu 5,7 (bezogen auf Luft) angegeben. Für das Molargewicht AgCl berechnet sich die Dichte 4,965. Der Dampf des Chlorsilbers ist also zum Teil polymer.

Löslichkeit. 1 Liter Wasser löst bei 18^0 $1,17 \cdot 10^{-5}$ Mol Chlorsilber auf[46]), bei 25^0 $1,6 \cdot 10^{-5}$. Diese Zahl ergibt sich aus der Leitfähigkeit der gesättigten wäßrigen Lösung. Berechnet man hieraus nach

$$\ln c_1 - \ln c_2 = \frac{q}{2R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

wo c_1 und c_2 die Löslichkeiten bei den Temperaturen T_1 und T_2 des binären, als vollständig dissoziiert vorausgesetzten Elektrolyten und q dessen Lösungswärme (= negativer Fällungswärme) ist, so findet man q = —16000 cal, während der thermochemisch gefundene Wert —15800 cal (Thomsen)

beträgt. — Böttger[47]) findet aus der Leitfähigkeit bei 20° $1,06 \cdot 10^{-5}$, nahezu wie Kohlrausch[48]), der neuerdings bei 20° die Löslichkeit zu $1,1 \cdot 10^{-5}$ angibt

Aus der spezifischen Leitfähigkeit der gesättigten Lösung des Chlorsilbers bei 100°, nach Böttger[49]): $56,7 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm und dem Wert $\Lambda_\infty = 373$ rez. Ohm für die Äquivalentleitfähigkeit bei 100° und völliger Dissoziation (geschätzt nach $\Lambda_\infty = 367$ für Silbernitrat bei 100°) ergibt sich die Löslichkeit des Chlorsilbers bei 100° zu $15,2 \cdot 10^{-5}$ Mole Silberion pro Liter (= 0,0218 g AgCl im Liter).

Elektrometrisch, durch Messung der Kette Ag|AgCl, n/10 KCl|N·E, deren Spannung nach Abegg und Cox[50]) 0,015 Volt beträgt, findet Goodwin[51]) die Löslichkeit des Chlorsilbers bei 25° zu $1,25 \cdot 10^{-5}$, Thiel[52]) zu $1,41 \cdot 10^{-5}$. Durch überschüssiges Chlor- oder Silberion wird die Löslichkeit entsprechend deren Massenwirkung herabgedrückt. Da die Löslichkeit des Chlorsilbers etwa 10^{-5} Mol pro Liter beträgt und das Salz in dieser geringen Konzentration als praktisch völlig dissoziiert angesehen werden kann, so hat sein Löslichkeitsprodukt den Wert 10^{-10}. Es genügt schon ein recht geringer Überschuß von Chlor- oder Silberion, um die Löslichkeit außerordentlich gering zu machen. Sie wird z. B. bei einer Konzentration des Silber- oder Chlorions von 10^{-3} herabgedrückt auf 10^{-7} Mole pro Liter.

Chlorsilber ist löslich in Ammoniak, Natriumthiosulfat, Cyankalium, wobei komplexe Silberionen entstehen. (S. 726.) Außerdem löst es sich in Mercurinitratlösung, sowie in starker Salzsäure und in gesättigten Lösungen von Chloriden, wobei jedenfalls auch komplexe Ionen entstehen. 1 Tl. AgCl löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in:

2122	Tln.	gesättigter	KCl - Lösung
1050	„	„	NaCl- „
634	„	„	NH_4Cl- „
1075	„	„	$CaCl_2$- „
584	„	„	$MgCl_2$- „

Die Löslichkeit in Wasser hängt übrigens von dem Zustand des Chlorsilbers ab. Das frisch gefällte, käsig-flockige Chlorsilber ist leichter löslich, als das pulvrige Chlorsilber.[53]) Letzteres entsteht aus jenem mit der Zeit, indem der Niederschlag, wie dies allgemein gilt, allmählich grobkörniger wird. Die größeren Körner, als die unlöslicheren, wachsen auf Kosten der kleineren. Am unlöslichsten ist das kristallinische Chlorsilber, als die beständigste Form. Die obigen Löslichkeitsdaten beziehen sich auf das pulvrige amorphe Chlorsilber.

Die Bildungswärme des Chlorsilbers beträgt für Ag(metallisch) + Cl(Gas) = AgCl(amorph) + q cal nach Berthelot: q = 29200 cal, nach Thomsen: q = 29380 cal. Die freie Bildungsenergie E oder die EMK. der Kette Ag|gesättigte Lösung von AgCl|Cl_2 (unter Atmosphärendruck) ergibt sich aus den elektrolytischen Potentialen des Silbers und Chlors (ε_1 und ε_2) und der Löslichkeit des Chlorsilbers (c_0 in Molen pro Liter) nach der Gleichung $E = \left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 + 2RT\log\frac{1}{c_0}\right)$ Volt. $\varepsilon_1 = +0,784$ Volt, $\varepsilon_2 = +1,360$ Volt (beides relativ zum Potentialsprung H|H· = 0*)), RT = 0,058 Volt (für Zimmertemperatur) $c_0 = 1,6 \cdot 10^{-5}$. Der Faktor 2 rührt von der Spaltung des

*) Für Ag|n-$AgNO_3$ ist $\varepsilon_h = +0,771$ Volt; für Cl_2 (Atmosphärendruck)|n-HCl ist $\varepsilon_h = +1,366$ Volt bei 25° (E. Müller, Ztschr. phys. Chem. **40**, 158, 1902).

Chlorsilbers in 2 Ionen her. Denken wir uns zunächst eine Lösung von normaler Konzentration gewonnen, so würde man dabei die Arbeit $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ erhalten. Wird hierauf die Normallösung osmotisch verdünnt bis zur Sättigungskonzentration des Chlorsilbers, so kommt noch die Arbeit $+ 2RT \ln \frac{1}{c_0}$ hinzu. Die EMK. der Kette wird $E = 1{,}132$ Volt. Hieraus ergibt sich die Dissoziationsspannung des Chlorsilbers bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln, indem wir die elektrische Arbeit, welche wir bei Erzeugung von zwei Mol AgCl gewinnen, nämlich $2EF = 2 \cdot 1{,}132 \cdot 96540$ Volt-Coul. $= 2 \cdot 1{,}132 \cdot 23110$ cal gleichsetzen der Ausdehnungsarbeit von einem Mol Chlor von Atmosphärendruck bis zum Chlorsilberdissoziationsdruck π_{AgCl}. Diese Arbeit beträgt $A = RT \ln \frac{1}{\pi_{AgCl}} = 2 \cdot 290 \cdot 2{,}3 \log \frac{1}{\pi_{AgCl}}$ cal. Damit wird $\pi_{AgCl} = 6 \cdot 10^{-40}$ Atmosphären. Bis zu diesem minimalen Druck wird Chlor von Silber gebunden, wenn es mit diesem zusammengebracht wird.

Die Geschwindigkeit der Einwirkung des Chlors ist selbst bei Rotglut gering. Bei mäßigen Temperaturen wirkt völlig trockenes Chlor auf Silber fast gar nicht ein, sondern nur feuchtes. Diese Reaktion wird beschleunigt durch Licht, obwohl das Gleichgewicht dadurch nach der Seite des Zerfalls verschoben wird (s. w. unten). Merkwürdig ist, daß für die Wirkung des Chlors auf Silber dieselbe photochemische Induktion besteht, wie für das Chlorknallgas. Chlor, welches, kurz bevor es mit Silber in Berührung kommt, stark belichtet worden ist, wirkt schneller.[54])

Chlorsilber bildet sich aus Silber und Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur, wobei es zu einem analytisch faßbaren Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Chlorwasserstoff kommt, das auch erreicht werden kann, wenn Wasserstoff auf Chlorsilber einwirkt. Wie die Reaktionsgleichung $2Ag + 2HCl = 2AgCl + H_2$ erkennen läßt, ist für bestimmte Temperatur das Konzentrationsverhältnis: $[H_2]:[HCl]^2$ konstant. Jouniaux[55]) fand, indem er einerseits geschmolzenes Chlorsilber und Wasserstoff, anderseits Silber und Chlorwasserstoff in geschlossenen Röhren zusammenbrachte und auf bestimmte Temperatur erhitzte, daß zur Erreichung des Gleichgewichts bei 250° Monate, bei 600° etwa eine Stunde nötig sind. Folgendes sind die Volumprozente Chlorwasserstoff, welche beim Gleichgewicht vorhanden waren, ausgehend von Wasserstoff bzw. Chlorwasserstoff von Atmosphärendruck bei gewöhnlicher Temperatur:

°C	H_2, AgCl	HCl, Ag
490	90,8	94,1
530	92,15	92,95
600	92,8	92,8
650	93,8	93,8
700	95,0	95,0

Die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{C_{H_2}}{C^2_{HCl}}$ beträgt nach Jouniaux[56]):

°C	K/24,6
526	0,1164
605	0,08912
705	0,05728

Aus diesen Daten berechnet Jouniaux, indem er für die Wärmetönung $-Q = -Q_0 + \alpha T$ setzt, nach

$$\log K = -\frac{Q_0}{2,3\,RT} - \frac{\alpha}{R} \log T + C$$

die Wärmetönung bei gewöhnlicher Temperatur zu $Q_{17^\circ} = -13780$ cal, während sich aus den kalorimetrisch gemessenen Bildungswärmen von Chlorsilber und Salzsäure ergibt $Q_{17^\circ} = 2(22000-29000) = -14000$ cal.
Rechnet man mit $K_{800} = 24,6 \cdot 0,1164$ für $T = 800^0$ abs. und $Q = -14000$ cal, den Wert K_{300} für $T = 300^0$ abs. nach der Gleichung aus:

$$\log K_{300} - \log K_{800} = -\frac{14000}{4,6}\left(\frac{1}{800} - \frac{1}{300}\right),$$

so erhält man $K_{300} = 6,1 \cdot 10^5$.

Kombiniert man diesen Wert mit der Dissoziationskonstanten des Chlorwasserstoffs, welche für $T = 300^0$ abs. nach Vogel von Falckenstein[56a]) den Wert hat $K' = \frac{C_{Cl_2} \cdot C_{H_2}}{C^2_{HCl}} = \sqrt{3,76} \cdot 10^{-33}$, so findet man $C_{Cl_2} = \frac{K'}{K} = 3,2 \cdot 10^{-38}$.
Damit wird die Maximaltension des Chlors über Chlorsilber bei 300^0 abs. $\pi_{AgCl} = 7,8 \cdot 10^{-37}$ Atm., während oben aus elektrometrischen Messungen und aus der Löslichkeit des Chlorsilbers für dieselbe Größe $6 \cdot 10^{-40}$ gefunden wurde.

Chlorsilber entsteht ferner durch Wirkung von Chlor auf Brom-, Jod- und Schwefelsilber. Das Gleichgewicht dieser Reaktionen, z. B. $2AgBr + Cl_2 = 2AgCl + Br_2$, ist durch ein bestimmtes Verhältnis der Konzentrationen der Gase gegeben, welches, wie leicht ersichtlich, mit dem Verhältnis der Maximaltensionen des Chlor- und Bromsilbers identisch ist.

Denn es bestehen die Beziehungen:

$$2AgCl = 2Ag + Cl_2; \qquad k_1 = \pi_{AgCl}$$
$$2AgBr = 2Ag + Br_2; \qquad k_2 = \pi_{AgBr}$$
$$2AgCl + Br_2 = 2AgBr + Cl_2; \qquad \frac{k_1}{k_2} = \frac{\pi_{AgCl}}{\pi_{AgBr}} = \frac{[Cl_2]}{[Br_2]} = K.$$

k_1, k_2, K sind die Gleichgewichtskonstanten der bezüglichen Reaktionen; die indizierten π sind die Maximaltensionen von Chlor- und Bromsilber. Wie diese aus anderen der Messung zugänglichen Größen zu berechnen sind, siehe oben.

Aus Silbernitratlösung erhält man durch Einleiten von Chlor Chlorsilber neben Silberchlorat nach der Gleichung $6AgNO_3 + 3Cl_2 + 3H_2O = 5AgCl + AgClO_3 + 6HNO_3$. Dies ist eine gekoppelte Reaktion, bei der der Energieaufwand zur Bildung des Chlorats durch den Energiegewinn bei der des Chlorids geliefert wird. Als Zwischenprodukt tritt dabei Silberhypochlorit auf.

Chlorsilber absorbiert gasförmiges Ammoniak. Dabei bilden sich zweierlei kristallisierte Ammoniakate von den Zusammensetzungen $2AgCl \cdot 3NH_3$ und $AgCl \cdot 3NH_3$. Jene kristallisieren als rhombische Tafeln aus Lösungen von Chlorsilber in Ammoniak[57]), diese beim Erhitzen von Chlorsilber mit gesättigtem wäßrigem Ammoniak im geschlossenen Rohr als lange flache Prismen.[58]) Beide Verbindungen haben meßbare Dissoziationsdrucke, die nach Isambert[59, 60]) betragen:

für $2(AgCl \cdot 3NH_3) \rightarrow 2AgCl \cdot 3NH_3 + 3NH_3$		für $2AgCl \cdot 3NH_3 \rightarrow 2AgCl + 3NH_3$	
°C	mm Hg	°C	mm Hg
0	29,3	20,0	9,3
10,0	50,5	31,0	12,5
17,5	65,5	47,0	26,8
24,0	93,7	58,5	52,8
28,0	135,5	69,0	78,6
34,2	171,3	71,5	94,6
48,5	241,4	77,5	119,8
51,5	413,2	83,5	159,3
54,0	464,1	86,1	181,3
57,0	488,0	88,5	201,3
		103,0	448,0

Die interessanteste und wichtigste Eigenschaft des Chlorsilbers ist seine Lichtempfindlichkeit. Chlorsilber wird im Lichte lila, violett, bis schieferfarbig, wobei sich Chlor entwickelt, das sich durch den Geruch unmittelbar bemerkbar macht und auch bei längerer Einwirkung des Lichtes auf ausgebreitetes Chlorsilber und Wegführung des freigewordenen Chlors durch einen indifferenten Gasstrom an der Gewichtsabnahme des exponierten Chlorsilbers und der Zusammensetzung des zurückbleibenden Körpers erkannt werden kann. Hitchcock[61]) maß an Chlorsilber, das während mehrerer Stunden in sehr dünner Schicht dem Licht ausgesetzt war, einen Gewichtsverlust von 8,57 Proz. Die zurückbleibende Substanz ist Photochlorid, das dem aus Chlor und kolloidem Silber oder aus Chlorsilber durch chemische Reduktion dargestellten Photochlorid völlig gleicht.[62]) Die Entwicklung des Chlors bei gleichmäßiger Fortführung durch einen indifferenten Gasstrom wächst mit der Lichtstärke; bei gleichbleibender Lichtstärke ist sie jedoch der Zeitdauer der Einwirkung nicht proportional, sondern wird um so schwächer, je mehr in dem gebildeten Photochlorid das Halbchlorsilber sich anreichert. Dies hängt vielleicht damit zusammen, daß die Photochloride feste Lösungen von Chlorsilber und Halbchlorsilber sind, deren Chlordissoziationsdruck um so schwächer wird, je geringer die Konzentration des Chlorsilbers im Photochlorid ist.

Nimmt man die Zersetzung des Chlorsilbers im geschlossenen Gefäß vor, d. h. vermeidet man, daß das entwickelte Chlor fortdiffundiert, so hört die Dissoziation alsbald auf, wenn ein in erster Linie von der Lichtstärke abhängiger Chlordruck sich hergestellt hat. Im Dunkeln findet Rückbildung des weißen Chlorsilbers statt.[63]) Der photochemische Prozeß ist also umkehrbar, und die Lichtwirkung besteht darin, daß das Gleichgewicht $2AgCl \rightleftarrows Ag_2Cl + Cl$ entsprechend der Lichtstärke nach der rechten Seite verschoben wird. Diese Verschiebung ist sehr bedeutend. Denn der im Dunkeln unmeßbar kleine Betrag der Zersetzungsspannung des Chlorsilbers wird schon durch mäßige Lichtstärken auf erhebliche, unmittelbar meßbare Werte gehoben. Diese sind von Luther[38]) dadurch bestimmt worden, daß auf Glasplatten in dünner Schicht ausgebreitetes Chlorsilber unter Chlorwasser wechselnder Konzentration stufenweise zunehmenden Lichtstärken ausgesetzt wurde, bis eben beginnende Schwärzung des Chlorsilbers eintrat. Dieselbe Untersuchung wurde mit Brom und Bromsilber ausgeführt, worauf

weiter unten zurückzukommen ist. Doch seien die beiderseits gewonnenen Zahlen der leichten Vergleichbarkeit halber hier zusammen wiedergegeben:

	Chlorsilber-Chlor			Bromsilber-Brom		
Bruchteil der klaren oder schwach bewölkten Hemisphäre (in Millionteln), dessen senkrechtes Licht um Mittag im Sommer (51° n. Br.) zur Belichtung dient:	3	8	16	45	180	360
Konzentration des gelösten Halogens (in Millimol pro Liter), welche der obigen Lichtstärke das Gleichgewicht hält:	1/10	1	10	1/10	1	10
Druck des gasförmigen Halogens (in Atmosphären), welche der obigen Lichtstärke das Gleichgewicht hält:	1/1000	1/100	1/10	unbekannt		

Demnach zeigt Chlorsilber, das mit hellem Tageslicht belichtet wird, ein Potential, das von dem des Chlors auf Atmosphärendruck wenig verschieden ist. In einer Kette: Pt|Photochlorid (belichtet), Elektrolyt (HCl), Photochlorid (dunkel)|Pt würde darnach ein photoelektrischer Strom mit etwa 0,4 Volt Spannung von der im hellen Tageslicht stehenden nach der dunkeln Seite fließen können, während kathodisch Chlorsilber reduziert und anodisch Halbchlorsilber oxydiert wird. Die experimentellen Schwierigkeiten, die sich der wohldefinierten und reproduzierbaren Herstellung derartiger photoelektrischer Ketten entgegenstellen, scheinen noch nicht überwunden zu sein.[64])

Chlorsilber wird zu photographischen Aufnahmen nicht, oder wenigstens nicht für sich allein verwendet, da es in der Lichtempfindlichkeit von Brom- und Jodsilber übertroffen wird. Dagegen findet es Anwendung zur Herstellung photographischer Kopierpapiere, wobei das Bindemittel zwischen dem Papier und dem Chlorsilber durch Albumin, Gelatine oder Kollodion (Celloidin) gebildet wird. Bei Belichtung solcher Papiere findet wohl auch zunächst Bildung von Halbchlorsilber statt. Indessen bleibt die Einwirkung hierbei nicht stehen, da letzteres von der anwesenden organischen Substanz unter der beschleunigenden Wirkung des Lichtes ziemlich rasch zu Silber reduziert wird. (Im Dunkeln ist Halbchlorsilber gegen Gelatine ungefähr ebenso beständig wie Chlorsilber.) Der Zustand, in dem das Silber auf dem photographischen Papier entsteht, ist wohl der des kolloiden Silbers, nach der fuchsroten Farbe zu schließen, die das Silber in Albuminschicht aufweist. Teils um diesen roten Ton des Silberbildes durch einen dunkleren und ruhigeren zu ersetzen, teils um die Dauerhaftigkeit der Photographie zu erhöhen, wird das Silberbild, ehe das unveränderte Chlorsilber durch Baden in Thiosulfatlösung aus der Bildschicht herausgelöst wird, in ein Bad getaucht, welches Gold- oder Platinchlorid enthält (Tonung). Das Silber fällt Gold resp. Platin aus der Lösung, so daß die schließliche Substanz des photographischen Positivs aus diesen Metallen besteht.

Halbbromsilber, Ag_2Br. Man erhält es in analoger Weise, wie das Halbchlorsilber, als bräunlich-violettes Pulver, indem man kolloide Silberlösung mit der berechneten Menge Bromwasser versetzt und das Sol durch Zusatz einer geringen Menge eines Elektrolyts ausfällt. Es bildet mit Bromsilber homogene Mischungen, die nach Carey Lea Photobromide heißen. Ihre Farbe ist satt lila bis violett. Ähnlich wie den Photochloriden kommt

ihnen die Eigenschaft der Farbenempfindlichkeit zu, jedoch in weniger entwickeltem Maße.[39]) Auch sonst verhalten sie sich ganz ähnlich wie die Photochloride. Aus Gelatinetrockenplatten mit Photobromidemulsion wird durch Baden in Salpetersäure Silber herausgelöst, wobei die Platten hellila werden. Die letzten Reste Halbbromsilber widerstehen jedoch in abwartbarer Zeit der Auflösung. Durch Baden in Ammoniak wird sofort alles Brom als Bromsilber herausgelöst und es hinterbleibt in der Platte graugrünes Silber. Photographische Entwickler reduzieren in kurzer Frist zu schwarzem Silber.

Bromsilber, AgBr. Bromsilber erhält man durch Versetzen der Lösung eines Silbersalzes mit der eines Bromids als flockigen, später pulvrig werdenden, amorphen Niederschlag, der je nach den Fällungsbedingungen weiß, weißgelb oder zitronengelb aussieht. Silbernitrat, mit der eben hinreichenden Menge Bromwasserstoff gefällt, gibt weißes Bromsilber; es wird in Berührung mit Bromkalium gelb, vermutlich nimmt es dabei eine Spur Bromkalium in fester Lösung in sich auf. Der flockige (wabige) Niederschlag geht durch Schütteln in die pulvrige (körnige) Form über. Diese Veränderung der Oberflächenspannung ist wohl mit Wasserabgabe des erst ausgefallenen Hydrogels verknüpft. Die pulvrige Form geht durch Eingießen in siedendes Wasser in körniges Bromsilber über. Dies beruht auf einer Kornvergrößerung infolge der geringeren Löslichkeit der gröberen Körner.

Außer dem amorphen Bromsilber gibt es eine oder zwei Arten kristallinisches. Das amorphe ist in konzentriertem Ammoniak zu 0,1 Proz. löslich und fällt daraus durch Verdünnen mit fünf Teilen Wasser in hexagonalen Tafeln aus. Läßt man die Lösung aber langsam verdunsten, so erhält man grüne, sehr glänzende, oktaedrische Kristalle. Anscheinend regulär ist auch das natürlich vorkommende Bromsilber.

Spezifisches Gewicht des gefällten Bromsilbers 6,39—6,52, des geschmolzenen 6,32—6,49. Bromsilber schmilzt bei 420° (Erweichungspunkt) zu einer orangeroten Flüssigkeit, die zu einer gelben hornartigen Masse erstarrt.

Die Löslichkeit des Bromsilbers in Wasser ist überaus gering, übrigens verschieden je nach seinem Zustand; im frisch gefällten, unbeständigsten ist es am löslichsten. Bei 100° getrocknetes Bromsilber ist in Ammoniak nur halb so löslich wie frisch gefälltes. — Die unmittelbare Bestimmung der Löslichkeit in Wasser scheitert an der Kleinheit derselben. Aus der elektrischen Leitfähigkeit der gesättigten Lösung ergibt sich die Löslichkeit nach Kohlrausch und Dolezalek bei 21,1° zu $5{,}7 \cdot 10^{-7}$ Mol pro Liter[65]) und umgerechnet auf 25°: $7{,}1 \cdot 10^{-7}$. Böttger[47, 49]) findet auf demselben Wege bei 20°: $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ und bei 100° $2{,}0 \cdot 10^{-5}$. Aus der Löslichkeit in Ammoniak und der Komplexkonstanten des Silberammoniakions ($Ag(NH_3)_2^{\cdot}$) ergibt sich die Löslichkeit bei 25° zu $7{,}15 \cdot 10^{-7}$.[66]) Aus der EMK. von Ketten des Typus: Ag | $AgNO_3$ | KBr, AgBr | Ag findet man die Löslichkeit zu $6{,}6 \cdot 10^{-7}$ (Goodwin[51])), $8{,}1 \cdot 10^{-7}$ (Thiel[52])) bei 25°.

Die Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak, Thiosulfat, Cyankalium beruht auf der Bildung komplexer Ionen, s. S. 726. Löslichkeitserhöhung tritt auch in Bromwasserstoff und Bromiden, sowie in Mercurinitratlösung auf. In gesättigter KBr-Lösung ist Bromsilber zu 3 Proz. löslich, in ebensolcher NH_4Br-Lösung zu 6 Proz. Die Löslichkeit des Bromsilbers in Bromkalium beträgt nach Hellwig[67]) bei 25°:

KBr:	4,864	4,44	4,18	3,68	2,81	2,76 Mol/l
AgBr:	0,140	0,0955	0,0718	0,0398	0,0124	0,0117 Mol/l.

Die Bildungswärme des Bromsilbers beträgt nach Thomsen[68]: Ag + Br (flüssig) = AgBr (amorph) + 22700 cal; nach Berthelot[69]: 20700 bis 23700 cal, je nach dem Zustand des Bromsilbers. Die Fällungswärme $Ag^{\cdot} + Br' = AgBr$ (fest) beträgt 20200 cal (Thomsen). Die freie Bildungsenergie des Bromsilbers ergibt sich aus den elektrolytischen Potentialen des Silbers (+0,784 Volt rel. zu H | H·) und des Broms (+1,115 Volt rel. zu H | H·) und der Löslichkeit des Bromsilbers in derselben Weise wie (S. 681) für Chlorsilber angegeben zu $\varepsilon = 1{,}062$ Volt.

Die Geschwindigkeit der Verbindung des Broms mit dem Silber wird nach Cordier[70], entgegen dem entsprechenden Vorgang beim Chlor, durch Belichtung nicht begünstigt. — Die Umsetzung des Silbers mit (gasförmigem) Bromwasserstoff ist umkehrbar[71]; das Gleichgewicht ist für mehrere Temperaturen von Jouniaux[71a] bestimmt worden, doch sind seine Versuche nicht vollständig veröffentlicht. — Durch doppelte Umsetzung bildet sich Bromsilber aus Chlorsilber und gelösten Bromiden: $AgCl + Br' = AgBr + Cl'$. Ist Bromsilber neben Chlorsilber als Bodenkörper vorhanden, so würde Gleichgewicht eintreten, wenn das Verhältnis von $Cl' : Br'$ dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte (Quadrate der Löslichkeiten) des Chlorsilbers und Bromsilbers gleich geworden ist. Eine Verwickelung tritt jedoch dadurch hinzu, daß Chlor- und Bromsilber feste Lösungen miteinander bilden. Demgemäß ist das Verhältnis zwischen Chlor- und Bromion in der Lösung noch abhängig von dem Verhältnis AgBr:AgCl im Niederschlag.

Die folgende Tabelle gibt nach Küster[72] das Gleichgewichtsverhältnis $Br' : Cl'$ mit den festen Lösungen AgBr, AgCl an:

Zusammensetzung des Niederschlags, Molverhältnis $\frac{AgBr}{AgCl}$	Zusammensetzung der Lösung, Molverhältnis $\frac{KBr}{KCl}$	Teilungsverhältnis $\frac{AgBr}{AgCl} : \frac{KBr}{KCl}$
0,0791	0,000267	296
0,170	0,000549	309
0,276	0,000838	329
0,546	0,00148	369
0,919	0,00222	414
1,74	0,00366	475
6,63	0,0114	580
65,7	0,0991	663
325,0	0,640	508

Das Teilungsverhältnis des Broms und Chlors zwischen dem Niederschlag und der Lösung ändert sich, wie man sieht, verhältnismäßig recht wenig. Daß es sich tatsächlich um eine stetige Mischungsreihe handelt, zeigt am deutlichsten die stetige Änderung des Potentials π der Chlorbromsilbermischungen, die beistehende Figur 2 nach den Messungen von Thiel[52] veranschaulicht. Die Kurve stellt die Potentiale der Chlorbromsilbermischungen im Gleichgewicht mit normaler Chlorbromkaliumlösung dar.

Bromsilber unterliegt im Licht derselben Zersetzung wie das Chlorsilber; indem es sich violett färbt, entsteht Photobromid und Brom: $4\,AgBr = 2\,Ag_2Br + Br_2$. Für diesen Vorgang gelten ganz dieselben Gesetze, wie für den entsprechenden beim Chlorsilber; die von Luther gemessenen Dissoziationsdrucke sind schon (S. 683) bei denen des Chlorsilbers mitgeteilt worden.

Bromsilber ist der lichtempfindlichste Stoff, den wir kennen. Er besitzt daher eine hervorragende Wichtigkeit für die Photographie.

Bromsilber wird zu diesem Zweck in Gelatine- oder Kollodionlösung emulgiert, die Emulsion auf Glasplatten ausgegossen und im Falle der Gelatine darauf trocknen gelassen, im Falle des Kollodions meist sofort verwendet, d. h. noch naß in der photographischen Kamera exponiert. — Zur Herstellung der Gelatine-Trockenplatten versetzt man eine Lösung von Bromkalium, in welche man eine geeignete Menge in Wasser gequollene und geschmolzene Gelatine eingetragen hat, mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat.

Mol.-Proz. AgBr.

Fig. 2.

Hierbei entsteht[72a]) zunächst ein sehr feinkörniger Niederschlag von Bromsilber, dessen Lichtempfindlichkeit dadurch gesteigert wird, daß man die Emulsion bei 40—45° etwa eine Stunde digeriert. Hierbei geht eine Kornvergrößerung des Bromsilbers vor sich; während die ungereifte Emulsion aus Körnern von 0,0008 mm Durchmesser besteht, hat die gereifte Emulsion eine Korngröße von 0,003 mm (nach Eder[73])). Diese Kornvergrößerung wird durch die Anwesenheit des Ammoniaks sehr beschleunigt, da dieses die Löslichkeit des Bromsilbers vergrößert. Wird die Digestion des Bromsilbers zu lange fortgesetzt, so werden die Emulsionen „überreif" (Korngröße 0,02 bis 0,04 mm nach Eder), d. h. sie geben eine Schwärzung im Entwickler auch ohne Be-

lichtung. Dies scheint zu zeigen, daß bei der Reifung neben der Kornvergrößerung noch eine beginnende Reduktion des Bromsilbers durch die Gelatine einhergeht. Ob diese zur Lichtempfindlichkeit in Beziehung steht, ist ungewiß.[74]) Die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers in den feinkörnigsten durchsichtigsten Emulsionen, wie sie für die Farbenphotographie nach Lippmann verwendet werden, und in den gröbsten, undurchsichtigsten und empfindlichsten Emulsionen schwankt zwischen 1 und 20000—30000. Da mit dem Wachsen der Korngröße eine Abnahme der freien Energie verbunden ist, so sollte man erwarten, die grobkörnige Emulsion sei weniger lichtempfindlich als die feinkörnige, da darnach der Dissoziationsdruck des Broms bei gleicher Zusammensetzung des entstehenden Photobromids für das gereifte Bromsilber geringer sein muß als für das ungereifte. Allein dieser kommt hier nicht in Frage, vielmehr handelt es sich um die minimale Lichtmenge nach Wirkungsdauer und Stärke, welche zum entwickelbaren Eindruck eben hinreicht. Dieser Schwellenwert wird bei der grobkörnigen Emulsion anscheinend früher erreicht. Dazu kommen noch die besonderen Umstände, welche durch die photographische Entwickelung hineingetragen werden und von denen alsbald gehandelt wird. Der Vorgang des Reifens wird in der Praxis an Farbenänderungen der Emulsion erkannt. Die gelbweiße Farbe des Bromsilbers geht dabei ins Olivengrüne über; jenes ist im durchfallenden Lichte gelbrot, dieses grauviolett. Bemerkenswert ist, daß Zusatz einer sehr geringen Menge kolloiden Silbers zur Bromidgelatine eine Emulsion ergibt, welche schon ungereift die grauviolette Durchsicht zeigt.

Nach vollzogener Reifung wird die Emulsion in Schalen gegossen, welche auf Eis stehen, und dort erstarren gelassen. Hierauf zerschneidet man sie in schmale Streifen (Nudeln) und wäscht diese im fließenden Wasser zur Entfernung des Kaliumnitrats. Die gewaschene Emulsion wird geschmolzen, auf Glasplatten ausgegossen und trocknen gelassen. Man gibt zur Emulsion meistens etwas Jodsilber, welches schleierverhindernd wirken soll, und fällt mit einem kleinen Überschuß von Bromid, um zu vermeiden, daß Silbernitrat in der Gelatine verbleibt, welches von ihr reduziert wird, wobei „Rotschleier" (kolloides Silber) in der Emulsion auftritt.

Wie bekannt, wird die Bromsilberplatte nicht so lange exponiert, bis sichtbare Schwärzung eintritt. Vielmehr begnügt man sich mit einem unsichtbar schwachen Lichteindruck, den man hernach durch chemische Mittel verstärkt und sichtbar macht. Das latente Bild besteht jedenfalls in einer geringen Reduktion, d. h. Bildung von Photobromid, also nach der S. 683 vertretenen Auffassung: Bildung von Halbbromsilber und Silber in fester Lösung in überschüssigem Bromsilber.*) Durch Baden der exponierten Platte in Salpetersäure verschwindet der Eindruck nicht, entsprechend der Erfahrung, daß wenig Subhaloid, in viel Haloid gelöst, von Salpetersäure nicht zerstört wird. Dagegen kann das latente Bild durch Bromwasser (oder Chlorwasser) ausgelöscht werden. Ein unsichtbar schwaches, aus Silber bestehendes Bild bleibt in der glasklaren Gelatine zurück, wenn die exponierte, unentwickelte Platte mit Thiosulfat behandelt wird, wobei alles Bromsilber in Lösung geht (Liesegang). Das unsichtbare Silberbild kann hervorgerufen werden, indem die Platte mit einer Mischung von Silbernitrat und einem Reduktionsmittel

*) Zum Stand der Frage nach der Natur des latenten Bildes vergl. H. Weisz, Z. ph. Ch. **54**, 305, 1906.

(Ferrosulfat, Pyrogallol usw.) begossen wird. Die Silberausscheidung findet dann an den Stellen der Platte statt, wo die Silberkeime des latenten fixierten Bildes sich befinden. Dies Verhalten entspricht durchaus der Keimwirkung eines Kristalls gegen seine übersättigte Lösung. Es kann ja die Lösung des mit dem Reduktionsmittel versetzten Silbernitrats, bevor Silberausscheidung erfolgt, wozu einige Zeit erforderlich ist, als übersättigt für Silbermetall angesehen werden. Diese Übersättigung wird mit Notwendigkeit dort aufgehoben, wo Silberpartikeln mit der Lösung in Berührung kommen (Ostwald).

Vielleicht besteht die Wirkung des Lichtes auf das Bromsilberkorn der Emulsion bei der Entstehung des latenten Bildes außer in der Reduktion zu Halbbromsilber noch in einer anderen, physikalischen Veränderung, vielleicht „Zerstäubung“ [75]), wodurch, unabhängig vom Silberkeim, die frühere Reduktion des belichteten Bromsilberkornes gegen das unbelichtete erklärt werden könnte; jedoch steht dies dahin.

Die Entwickelung des latenten Bildes besteht darin, daß die exponierte Platte in einem Reduktionsmittel gebadet wird, welches Bromsilber und Halbbromsilber zu Silber zu reduzieren vermag. Es findet sich, daß diese Reduktion früher eintritt an den Stellen, wo durch das Licht eine Reduktion schon begonnen hat. Offenbar wirkt das im Bromsilberkorn gebildete Halbbromsilber und Silber wie die Silberkeime in dem vorhin beschriebenen Versuch der sog. „physikalischen“ Entwickelung (Abegg [75a])). Wir haben uns vorzustellen, daß bei der Entwickelung jedes Bromsilberkorn, welches während der Belichtung mit einem Keime von hinlänglicher Größe infiziert worden ist, in seiner Reduktion durch die Aufhebung der Übersättigung vorauseilt allen Körnern, die vom Lichte entweder überhaupt nicht oder in einer zur Erzeugung der Schwellenmenge des Keimes unzureichenden Weise getroffen wurden. Die Verstärkung eines latenten Eindrucks durch die Entwickelung steht darnach zunächst im Verhältnis der Schwellengröße des Keimes zu der Größe des Bromsilberkornes der Emulsion. Denn im allgemeinen greift die Entwickelung von einem Korn zum nächsten nicht über, ausgenommen in sehr grobkörnigen und sedimentierten Emulsionen, wo die einzelnen Körner durch Gelatine nicht getrennt sind, sondern sich stellenweise berühren. [75]) Wenn nun jedes Bromsilberkorn, welches die Schwellenmenge des Silberkeimes enthält, im Entwickler völlig zu Silber reduziert wird, so frägt es sich, wie die Schattierungen (Halbtöne) der Bilder zustande kommen. Dies erledigt sich jedoch einfach durch den Umstand, daß die Tiefe des Lichteindrucks je nach der Belichtung eine verschiedene ist, d. h. von den vielen hintereinander liegenden Schichten von Bromsilberkörnern werden je nach der Lichtstärke mehr oder weniger affiziert. [76])

Die Entwickelung muß naturgemäß unterbrochen werden, wenn die nicht belichteten Teile der Platte sich zu schwärzen anfangen. Die Platte wird dann der Einwirkung des Reduktionsmittels entzogen und das entstandene Silberbild dadurch haltbar gemacht, daß der noch vorhandene Rest von unverändertem Bromsilber durch Baden der Platte in Thiosulfatlösung in Lösung gebracht wird.

Die Geschwindigkeit, mit der ein photographischer Entwickler das Bild hervorruft, hängt in erster Linie ab von der Kraft, mit welcher er das Bromsilber reduziert. Diese ist gegeben durch das Reduktionspotential des Entwicklers. Dasselbe muß immer unter dem des zu reduzierenden Bromsilbers (oder Chlor- oder Jodsilbers) liegen, darf aber nicht allzu tief liegen, da sonst belichtetes und unbelichtetes Halogensilber fast gleichzeitig völlig reduziert

würde, wodurch die Entwickelung illusorisch würde. Die folgende Tabelle enthält die Potentiale von einigen der wichtigsten Entwicklersubstanzen im Vergleich mit den Potentialen der Silberhaloide und des Silbernitrats nach Bredig.[77]) Die Zahlen sind bezogen auf das H-Potential.

Hydroxylamin in KOH . . .	— 0,35 Volt
Pyrogallol in KOH	— 0,21
Hydrochinon in KOH . . .	— 0,06
Kaliumferrooxalat	± 0
Ag, AgBr in $^1/_{10}$ KBr	+ 0,13
Ag, AgCl in $^1/_{10}$ KCl	+ 0,28
Natriumsulfit	+ 0,29
Ag, AgJ	+ 0,30
Hydroxylamin, sauer	+ 0,35
Ag, AgBr	+ 0,44
Ferrosulfat, sauer	+ 0,50
Ag, AgCl	+ 0,51
Kaliumferrioxalat	+ 0,56
Ag | $AgNO_3$ normal	+ 0,77

Jodsilber ist schwerer reduzierbar als Bromsilber und dieses schwerer als Chlorsilber, entsprechend der Reihenfolge ihrer Löslichkeiten. Ihre Reduzierbarkeit fällt aber noch ganz bedeutend, wenn Bromion in der Lösung sich befindet. Nun entsteht dieses gerade durch die Tätigkeit des Entwicklers; dieser schwächt sich daher während der Entwickelung von selber ab. Man bedient sich auch dieses Umstands, um eine zu heftige Entwickelung in ein langsameres Tempo zu bringen, indem man dem Entwickler Bromkaliumlösung nach Bedarf zusetzt. Im übrigen kann man die Entwickler einteilen in solche, deren Kraft während der Entwickelung merklich gleich bleibt (Rapidentwickler) und in solche, deren Kraft dabei merklich abnimmt. Zu den ersteren gehören Pyrogallol und Hydrochinon, da deren Oxydationsprodukte keine merkliche dynamische Gegenwirkung entwickeln, d. h. das Potential des frischen und des schon teilweise oxydierten Pyrogallols ist nicht sehr verschieden. Man kann aber die Kraft dieser organischen Entwickler wirksam verändern durch Vermehrung oder Verminderung der Alkalität, wovon in der Praxis der photographischen Entwickelung vielfach Gebrauch gemacht wird. Das Potential eines Reduktionsmittels verschiebt sich bekanntlich von normal saurer bis zu normal alkalischer Lösung um etwa 0,7 Volt (Spannung der Säure-Alkalikette). Darnach hat man es durch Zusatz von Säure oder Alkali zu einem Rapidentwickler in der Hand, die Entwickelung anzuhalten oder vorzutreiben. Die abstimmbaren Entwickler, deren Repräsentanten Kaliumferrooxalat ($Fe(C_2O_4)_2K_2$) und Ferrosulfat sind, nehmen an Kraft während der Entwickelung bedeutend ab, indem nach Maßgabe der Anhäufung ihrer Oxydationsprodukte, Ferriion bez. Ferrioxalion, ihr Potential dem des Silberhaloids sich stark nähert. Dieses ist ja von dem Konzentrationsverhältnis der Ionen tieferer und höherer Wertigkeit abhängig; wir haben beispielsweise für die Wirkung des Ferrooxalions nach der Gleichung $AgBr + Fe(C_2O_4)_2'' + C_2O_4'' = Ag + Br' + Fe(C_2O_4)_3'''$ für das Potential, wenn wir Brom- und Oxalionen im Überschuß anwenden, so daß deren Konzentrationen während der Reaktion keine

wesentliche Änderung erfahren, die Beziehung, $\pi = A + RT \ln \frac{[Fe(C_2O_4)_3''']}{[Fe(C_2O_4)_2'']}$, wo $A =$ ca. $+ 0{,}02$ Volt ist.*)

Durch Ferrosulfat kann, wie die Tabelle ausweist, nur Silbernitrat reduziert werden. Dieser Vorgang spielt beim Jodsilberkollodionprozeß eine Rolle (s. diesen). Um Ferrosulfat aus einem abstimmbaren Entwickler in einen Rapidentwicker zu verwandeln, genügt es, die dynamische Gegenwirkung der Ferriionen herabzusetzen durch einen Zusatz, der dieselben in eine komplexe Form bringt. Hierzu dienen in der photographischen Praxis die Natriumsalze organischer Säuren: Natriumcitrat, Natriumacetat usf.

Bromsilber wird auch in Kollodionemulsion in der Photographie verwendet. Doch ist die Empfindlichkeit der Kollodionplatten geringer als die der Gelatineplatten. Dagegen besitzen die Kollodionnegative größere Klarheit und Schärfe und sind deswegen in der Reproduktionstechnik der Gelatineplatte überlegen. Beide Eigenschaften hängen mit der Natur des Bindemittels zusammen. Da Kollodion auf Bromsilber nicht reduzierend einwirkt, so entsteht beim Reifen der Kollodionemulsion kein „chemischer Schleier". In der hochempfindlichen Gelatineplatte sind schon vor der Belichtung Silberkeime vorhanden, welche bei der Reifung (oder beim Lagern der Platten) entstehen. Diese fehlen der Kollodionplatte. Dazu kommt, daß die Gelatine bei der Exposition brombindend wirkt, als sog. „chemischer" Sensibilator, wodurch die Empfindlichkeit der Platte erhöht wird gegenüber der Kollodionplatte. Da in dieser kein Bromempfänger vorhanden ist, so geht der Lichteindruck in ihr mit der Zeit zurück, indem sich das abgespaltene Brom im Dunkeln mit dem reduzierten Bromsilber wieder verbindet, soweit jenes nicht durch Diffusion verloren gegangen ist. Man muß daher Kollodionplatten alsbald nach der Exposition entwickeln. Den fehlenden chemischen Sensibilator kann man der Kollodionplatte einverleiben, indem man ihr etwas Silbernitrat zusetzt, dann ist die Platte jedoch nur frisch gegossen im nassen Zustand verwendbar. Die Sensibilisierung durch Silbernitrat stützt sich auf folgenden Vorgang:

$$6\,AgNO_3 + 3H_2O + 6\,Br = 5\,AgBr + AgBrO_3 + 6\,HNO_3.$$

Bromsilber ist am meisten empfindlich gegen blaues Licht; nach dem roten Ende des Spektrums fällt die Lichtempfindlichkeit rasch auf geringe Werte herab, während sie sich weit ins Ultraviolett hinein erstreckt. Bei den Gelatineplatten wird dieselbe nur begrenzt durch die Absorption der Gelatine für die Strahlen sehr kurzer Wellenlänge (kürzer als etwa 200 $\mu\mu$). Das Empfindlichkeitsmaximum findet sich in Kollodionplatten bei λ 430 $\mu\mu$ und in Gelatineplatten bei λ 450 $\mu\mu$. Man kann aber Bromsilber empfindlich machen für grünes bis rotes und sogar infrarotes Licht (bis λ 900), indem man die Emulsion mit passenden organischen Farbstoffen (z. B. der Eosin- und Cyaningruppe) färbt. Das Bromsilber gewinnt dann gerade für diejenigen Strahlengattungen, welche der Farbstoff absorbiert, Lichtempfindlichkeit. Eine Erklärung für diese sog. „optische" Sensibilierung (H. W. Vogel) liegt wohl darin, daß die Farbstoffe in die Silbersalzmolekel eintreten und damit ihre optische Absorption chemisch wirksam wird.

Jodsilber, AgJ. Um Jodsilber zu erhalten, stehen die entsprechenden Wege zu Gebote, wie beim Chlor- und Bromsilber. Aus den Elementen bildet

*) Nähere Untersuchungen hierüber sind von H. Schäfer (Dissert. Breslau 1905) ausgeführt; bei dem Handbuchartikel „Eisen" wird genaueres gebracht werden.

es sich beim Erhitzen. Durch doppelte Umsetzung erhält man es als hellgelben amorphen Niederschlag beim Mischen von Lösungen, die Silberion und Jodion enthalten. Durch Verdrängung erhält man Jodsilber aus Jodwasserstoff und Silber oder durch Wirkung von Jod oder Jodion auf Chlor- und Bromsilber. Die Gleichgewichtsverhältnisse der beiden letzten Reaktionen sind für die entsprechenden Umsetzungen zwischen Chlor- und Bromsilber schon erörtert worden. Die Gleichgewichtskonstante ist im einen Fall durch das Verhältnis der Dissoziationsspannungen, im anderen Fall durch dasjenige der Löslichkeitsprodukte gegeben. Für die Reaktion zwischen Silber und Jodwasserstoff: $2Ag + 2HJ = 2AgJ + H_2$ besteht, wenn Wasserstoff von Atmosphärendruck gegeben ist, Gleichgewicht, wenn die Jodwasserstoffkonzentration 0,043 normal ist. (Temperatur: 13° C.) Diese Gleichgewichtskonzentration wurde von Danneel[78]) von beiden Seiten her erreicht, indem Silber mit verdünntem Jodwasserstoff und Jodsilber mit in Wasser gelöstem Wasserstoff geschüttelt wurde. Es handelt sich eigentlich um die Reaktion zwischen Wasserstoff und Silberion: $2Ag^{\cdot} + H_2 = 2H^{\cdot} + 2Ag$. Ist Wasserstoffion in größerer Konzentration als 0,043 normal vorhanden, so wird es von Silber entladen und umgekehrt. Die Gleichgewichtskonzentration ist diejenige, bei der eine Kette: $H_2|HJ, AgJ|Ag$ stromlos wäre, also das Potential des Wasserstoffs und des Silbers identisch sind. Der Unterschied des Potentials des Wasserstoffs in 0,043 normaler Säure gegen das Potential des Silbers in normaler Silberionkonzentration ergibt nach der Formel $\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{1}{C_{Ag^{\cdot}}}$, die Konzentration des Silberions $C_{Ag^{\cdot}}$ bei jenem Gleichgewicht. Daraus findet man mit Rücksicht auf den Dissoziationsgrad der 0,043 n Jodwasserstoffsäure das Löslichkeitsprodukt des Jodsilbers $L = C_{Ag^{\cdot}} \times C_{J'}$, und schließlich die Löslichkeit desselben $\sqrt{L} = 0{,}57 \cdot 10^{-8}$ Mol pro Liter bei 18° nach Danneel. Diese Zahl steht mit den alsbald mitzuteilenden sonstigen Löslichkeitsbestimmungen des Jodsilbers in Übereinstimmung.

Vom Jodsilber sind außer der amorphen zwei kristallinische Formen bekannt. Die eine ist hexagonal, die andere regulär. Bei 146° verwandelt sich die bei den tieferen Temperaturen stabile Form in die reguläre. Geschmolzenes Jodsilber erstarrt bei 540° zunächst regulär und verwandelt sich bei 146° in die hexagonale Form. In dieser trifft man Jodsilber in der Natur an mit zitronengelber bis bräunlicher Farbe, durchscheinend, diamantglänzend. Spezifisches Gewicht des natürlichen Jodsilbers: 5,609 (vom Rath), 5,71 (Descloizeaux), des geschmolzenen 5,687 bei 0° (Deville), des kristallisierten bei 14°: 5,669, des amorphen, gepreßten 5,596 (Damour). Das geschmolzene und erstarrte Jodsilber dehnt sich beim Erkalten aus. Das amorphe Jodsilber ist bei niederen Temperaturen spröde, bei höheren plastisch; es kristallisiert bei etwa 116° spontan unter Ausdehnung. Die Umwandlung des hexagonalen Jodsilbers in reguläres ist mit einer Kontraktion verbunden, so daß durch Druck die Umwandlungstemperatur erniedrigt wird (Mallard und Le Chatelier[79])). Die Kontraktion beträgt pro Gramm Substanz $dV = -0{,}0024$ ccm.[80]) Die regulären Jodsilber-Kristalle sind außerordentlich weich und einer zähen Flüssigkeit vergleichbar.

Die spezifische Wärme des regulären Jodsilbers beträgt 0,0577 cal, die des hexagonalen 0,0544 cal.[81]) Darnach ist bei höherer Temperatur die Formart mit höherer spezifischer Wärme beständig, entsprechend einer von

van'tHoff[82]) gegebenen Regel. Die Wärmeabsorption bei der Umwandlung beträgt 1600 cal pro Mol AgJ.[82]) Die Umwandlung macht sich leicht kenntlich durch einen Farbenwechsel von blaßgelb in goldgelb. Die Umwandlungstemperatur ist auch durch eine plötzliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Jodsilbers ausgezeichnet.[83])

Außer der Umwandlung von hexagonal in regulär gibt es noch eine andere (Feld 3 der nebenstehenden Figur 3), die nicht genau bekannt ist. Nach Tammann[84]) liegt der Tripelpunkt der drei festen Jodsilberformen (regulär [1], hexagonal [2] und Form [3]) bei etwa 100° und 2950 Atm. Die Umwandlungskurve b der Form (2) in (3) ist jedenfalls stark links-

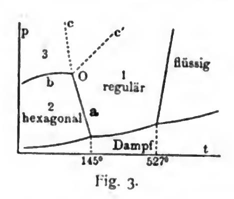


Fig. 3.

läufig, da die Umwandlung mit einer großen Volumabnahme verknüpft ist. Einen Punkt dieser Kurve hatten schon Mallard und Le Chatelier[79]) erreicht, indem sie eine Umwandlung des hexagonalen Jodsilbers mit starker Kontraktion unter 2400 Atm. bei 20° beobachteten. Beistehende Figur 3 gibt nach Roozeboom[80]) die Umwandlungen des Jodsilbers, soweit sie bis jetzt erforscht sind, im p-t-Diagramm übersichtlich wieder. Die punktierten Kurven c, c' deuten mögliche Lagen der noch unbekannten Umwandlungskurve (3)—(1) an.

Die Löslichkeit in Wasser beträgt nach Kohlrausch und Dolezalek[48]) $1,5 \cdot 10^{-8}$ Mol pro Liter bei 20,8°, berechnet aus der elektrolytischen Leitfähigkeit der gesättigten Lösung. Rechnet man den oben angegebenen Wert der Löslichkeit für 13° von Danneel mit Hilfe der Lösungswärme (oder der negativ genommenen Fällungswärme) auf 21° um, so findet man $1,1 \cdot 10^{-8}$ in naher Übereinstimmung mit dem Leitfähigkeitswerte. Aus dem Potential der Silber-Jodsilber-Elektrode findet Thiel[52]) bei 25° die Löslichkeit $1,05 \cdot 10^{-8}$, Goodwin[51]) $0,97 \cdot 10^{-8}$. Das Löslichkeitsprodukt ist also etwa 10^{-16}.

Die Fällungswärme des Jodsilbers beträgt nach Thomsen: + 26600 cal. — Die Bildungswärme des Jodsilbers aus den Elementen beträgt nach Thomsen[68]) 13800 cal, nach Berthelot[69]) 14300 cal.

Die freie Bildungsenergie finden wir, analog wie bei Brom- und Chlorsilber, aus den elektrolytischen Potentialen des Silbers (+0,784 Volt) und des Jods (+0,540 Volt) und der Löslichkeit des Jodsilbers. Daß die Beständigkeit des Jodsilbers an seine Unlöslichkeit geknüpft ist, sieht man schon aus den elektrolytischen Potentialen des Silbers und Jods. Eine Normallösung von Jodsilber würde sich freiwillig zersetzen mit einer freien Energie von 0,78 — 0,54 = 0,24 Volt. Setzt man die freie Bildungsenergie des Jodsilbers in erster Annäherung seiner Bildungswärme gleich, d. h. in

elektrischem Maß zu 0,6 Volt, so kann man aus letzterer die Löslichkeit des Jodsilbers berechnen. Wir haben dann nach Bodländer[85]):

$$\frac{q}{23\,100} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - 2RT\ln c$$

für den binären, aus einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyten. Nehmen wir für q den Wert von Thomsen 13800 cal an, so wird mit $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -0{,}78 + 0{,}54 = -0{,}24$ Volt die Löslichkeit c des Jodsilbers $c = 6 \cdot 10^{-8}$ bei Zimmertemperatur, also der Größenordnung nach in Übereinstimmung mit den oben gefundenen Werten.

Jodsilber ist in Ammoniak nur spurenweise löslich, in Thiosulfat mäßig, wobei die Löslichkeit durch Gegenwart von Jodion gemäß der Massenwirkung herabgedrückt wird. Durch Erhitzen von Jodsilber mit starkem Ammoniak im Einschlußrohr erhält man mikroskopische achtseitige Tafeln des Ammoniakats $AgJ \cdot 2NH_3$.[58]) Die Löslichkeit in Ammoniak und Thiosulfat wird durch die betreffenden Komplexkonstanten geregelt (siehe S. 726). Da sie im übrigen durch das Löslichkeitsprodukt des zu lösenden Bodenkörpers bestimmt ist, so wird klar, daß die Löslichkeit von je Chlor-, Brom- und Jodsilber in Ammoniak und Thiosulfat mit derjenigen in Wasser gleichlaufend ist. In konzentrierter Jodwasserstoffsäure, sowie in gesättigten Jodidlösungen ist Jodsilber ziemlich leicht löslich, namentlich in der Wärme, und man erhält aus solchen Lösungen beim Abkühlen Kristalle der Doppelsalze $AgJ \cdot KJ$ und $AgJ \cdot 2KJ$. Das Salz $AgJ \cdot KJ$ bildet eine weiße, asbestartige Masse, die sehr hygroskopisch ist und unter Abscheidung von Jodsilber zerfließt. $AgJ \cdot 2KJ$ bildet nadelförmige farblose Kristalle, die sich an der Luft allmählich gelblich färben. Die Löslichkeit von Jodsilber in Jodkalium bebeträgt nach Hellwig[67]) bei 25° C:

KJ:	1,937	1,6304	1,482	1,406	1,018	Mol/l
AgJ:	0,198	0,102	0,0658	0,0535	0,0148	Mol/l

KJ:	1,008	0,734	0,586	0,335	Mol/l
AgJ:	0,0141	0,0044	0,00218	0,000363	Mol/l.

Aus der Lösung in Jodwasserstoff erhält man große farblose Kristallblättchen, die an der Luft rasch zersetzlich sind und deren Zusammensetzung nicht sicher bekannt zu sein scheint.[86])

Jodsilber bildet mit Bromsilber homogene Mischungen, doch besteht die Mischbarkeit nicht in allen Verhältnissen, vielmehr läßt sich Jodsilber annähernd bis zu 30 Molprozenten in Bromsilber lösen und Bromsilber bis zu 5 Molprozent in Jodsilber.[87]) Dies geht hervor aus dem Gleichgewichtsverhältnis KJ : KBr, das mit Bromsilber-Jodsilber im Gleichgewicht steht. Enthält der Niederschlag insgesamt zwischen 30—95 Proz. Jodsilber, so ist das Verhältnis KJ : KBr konstant. Es müssen dann also zwei Bodenkörper vorhanden sein, nämlich die beiden gesättigten Lösungen: AgBr in AgJ und AgJ in AgBr. Zwischen 0 und 30 Proz. AgJ und 95 bis 100 Proz. AgJ im Niederschlag ändert sich dagegen das Verhältnis KJ : KBr in der Lösung, so daß daselbst nur je eine feste Phase vorhanden sein kann. Die Abhängigkeit der Jodionkonzentration von der Zusammensetzung des Niederschlags veranschaulicht die nachstehende Figur 4.

Jodsilber bildet mit Jodquecksilber verschiedene Arten von Mischkristallen, deren Existenzgebiete von Steger[87a]) mit dem folgenden Ergebnis, das Figur 4a graphisch wiedergibt, festgestellt wurden:

„1. Die verschiedenen aus HgJ_2 und AgJ gebildeten Schmelzen erstarren alle zu Mischkristallen. Von 0—5% AgJ erhält man eine stetige Reihe des Typus α (siehe Figur 4a) des rhombischen HgJ_2, von 20 bis 100% AgJ eine stetige Reihe des Typus β des regulären AgJ. Die zwischenliegenden Mischungen erstarren unterhalb 242° (Punkt E) zu einem Konglomerat der α_5 und β_{20} Mischkristalle (Punkte F und G). Die Grenzen dieses Entmischungsgebietes erweitern sich bei sinkender Temperatur, bis sie bei 132° zwischen 2 und 35% AgJ liegen (Punkte H und K). — 2. Das rhombische HgJ_2 wandelt sich bei 127° (Punkt A) in tetragonales um (α'-Typus). Durch Beimischung von AgJ wird diese Temperatur bis 132° erhöht. Bei derselben

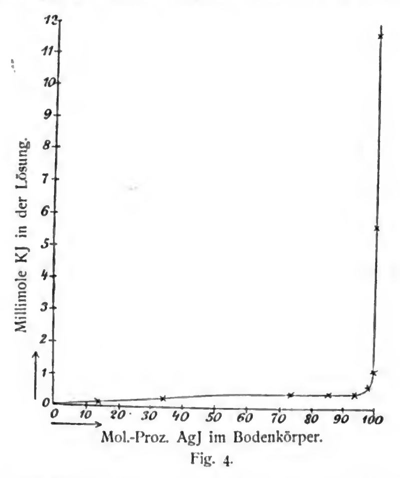


Fig. 4.

wandeln sich alle Mischungen von 2 bis 35% AgJ um, indem die α-Kristalle den α'-Kristallen Platz machen, welche 10% AgJ enthalten (Punkt L), so daß von 132° ab ein Gebiet für Konglomerate aus $\alpha'+\beta$ Mischkristallen entsteht. Dasselbe dehnt sich bis 118° aus, wo die β-Mischkristalle einen Gehalt von 40% AgJ bekommen haben (Punkt J). — 3. Das reguläre AgJ wandelt sich bei 147° (Punkt P) in hexagonales um (Typus β'). Durch Beimischung von HgJ_2 wird diese Temperatur bis zu 135° bei 90% AgJ erniedrigt (Punkt N). Bei dieser Umwandlung entstehen β'-Mischkristalle, die nur äußerst wenig HgJ_2 enthalten (Punkt O). — 4. In den β-Mischkristallen mit einem zwischen 40 und 90% AgJ liegenden Gehalt findet eine Umwandlung statt, die bei 158° eine Maximumtemperatur (Punkt M) aufweist bei 66% AgJ. Vermutlich findet dort eine Umwandlung der β-Kristalle in die Verbindung $HgJ_2 \cdot 2AgJ$ statt (D) und der Punkt ist deshalb vollkommen analog mit dem Maximumschmelzpunkt einer reinen Verbindung, die sich aus flüssiger Lösung ausscheidet. Die Temperatur der Bildung von D wird beiderseits erniedrigt, nach der Seite

des Ag J bis zu 135° bei 90% Ag J, wo die Umwandlungskurve von β in D der Umwandlungskurve von β in β' begegnet. In diesem eutektischen Schnittpunkt der beiden Kurven (Punkt N) findet totale Umwandlung der

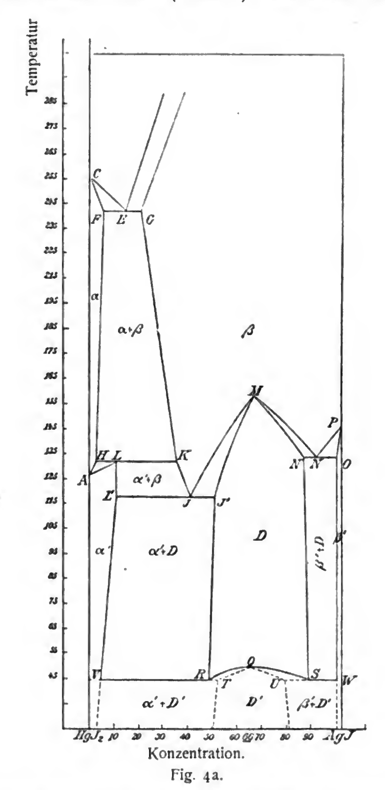


Fig. 4a.

β-Mischkristalle von 90% in β'-Mischkristalle (fast reines AgJ) und D statt. Es scheint jedoch, daß auch D sich mit AgJ mischen kann, bis zu etwa 85% AgJ (Punkt N′). An der anderen Seite wird die Temperatur der Umwandlung in D bei zunehmendem HgJ_2-Gehalt bis zu 118° (Punkt J) erniedrigt bei 40% AgJ. Daselbst wird die Kurve geschnitten, welche die Grenze der β-Mischkristalle angab, welche neben α'-Mischkristallen bestehen. In diesem

Punkt (J) tritt eine Zerlegung der β-Mischkristalle von 40% in α'-Kristalle von etwa 10% AgJ und in D ein, welches sich aber seinerseits mit HgJ_2 mischt bis zu etwa 50% AgJ (Punkt J'). — 5. Bei weiterer Temperaturerniedrigung bleiben die drei Serien der α'-, β'- und D-Mischkristalle bestehen bis zu 50 bis 45^0, wo das Doppelsalz eine Umwandlung erleidet (Punkt Q), wobei es von Rot in Gelb übergeht. Ob dabei eine teilweise Mischbarkeit mit HgJ_2 und AgJ beibehalten bleibt, ist eine offene Frage."

Jodsilber ist, ebenso wie die beiden anderen Haloide des Silbers, lichtempfindlich. Beim Jodsilber kann man deutlich zwei verschiedene Arten der Einwirkung des Lichtes bemerken: eine zerstäubende und eine reduzierende. Bringt man einen dünnen, auf Glas niedergeschlagenen Silberspiegel in eine Jodatmosphäre, so erhält man eine glatte, durchsichtige, gelbe Schicht von Jodsilber. Belichtet man diese, so bleibt sie zwar gelb, wird aber alsbald trübe und schließlich undurchsichtig. Jodiert man indessen den Silberspiegel nur oberflächlich in sehr dünner Schicht (bis die Interferenzfarben erster Ordnung auftreten), so daß auf der Glasseite des Spiegels noch Silber vorhanden ist, und exponiert nun, so tritt die reduzierende Wirkung des Lichtes hervor. Jod wird abgespalten und von der Silberschicht hinter dem Jodsilber wieder gebunden, nach der Belichtung befindet sich auf der Oberfläche des Spiegels Silber, während an der Glasseite Jodsilber sich gebildet hat. Es findet also unter der Einwirkung des Lichtes ein Wandern des Jods vom Lichte weg statt.[88]) Der Dissoziationsdruck des Jodsilbers im Licht ist offenbar zu gering, um die reduzierende Wirkung des Lichtes hervortreten zu lassen, wenn kein Empfänger für das Jod zugegen ist. Jodsilber, welches bei Überschuß von Jodkalium ausgefällt ist, zeigt sich sehr viel unempfindlicher gegen das Licht als solches, das bei Überschuß von Silbernitrat gefällt wurde. Im letzten Fall wird das abgeschiedene Jod durch Reaktion mit Silbernitrat zum Verschwinden gebracht: $6J + 6AgNO_3 + 3H_2O = 5AgJ + AgJO_3 + 6HNO_3$. Im ersten Fall ist das belichtete Jodsilber schwer entwicklungsfähig, da das gegenwärtige Jodkalium das im Lichte dissoziierte Jod bindet und nach der Exponierung eine Rückbildung des Jodsilbers stattfinden kann. Nach Scholl[88a]) laufen bei der Belichtung des Jodsilbers mehrere Vorgänge nebeneinander her. Das gewöhnliche Jodsilber verwandelt sich im Licht zunächst in eine andere Form, die mehr rotempfindlich ist, als die im Dunkeln beständige. Zwischen beiden Formen, die ineinander löslich sein sollen, besteht im Licht wahrscheinlich ein je nach Wellenlänge und Intensität des Lichtes wechselndes Gleichgewicht Beide Jodsilberarten spalten im Licht Jod ab und beide nehmen dabei elektrolytische Leitfähigkeit an.

Jodsilber ist früher als Chlor- und Bromsilber zur Photographie verwendet worden, da man die Entwicklungsfähigkeit des im Lichte entstehenden latenten Bildes zuerst beim Jodsilber entdeckt hat. Wie Daguerre bemerkte, läßt sich auf einer mit einer sehr dünnen Schicht von Jodsilber bedeckten Silberplatte, welche einen Lichteindruck erhalten hat, ein sichtbares Bild hervorrufen, wenn man die Platte den Dämpfen des Quecksilbers aussetzt. Diese kondensieren sich namentlich an den Stellen, welche am Lichte verändert worden sind und eine gewisse Rauheit gewonnen haben. An die Entdeckung Daguerres schlossen sich Versuche, die Silberplatte durch Glas und den Quecksilberdampf durch eine leichter zu handhabende Lösung zu ersetzen, welche zur Auffindung des nassen Kollodionverfahrens

führten. In der Tat läßt sich die Daguerre-Platte, statt mit Quecksilberdampf, auch mit einer an Silber übersättigten Lösung entwickeln, wie sie durch Vermischen von Silbernitrat mit Ferrosulfat entsteht. Die Aufhebung der Übersättigung, d. h. der Beginn der Fällung, geschieht hier ebenfalls zuerst an den rauhen, das sind die belichteten, Stellen der Platte, und der Fortgang der Silberausscheidung findet dann, ähnlich wie beim Wachstum eines Kristalls, zunächst ausschließlich an den Stellen statt, welche schon mit einem Niederschlag von Silber versehen sind. Die Silberplatte spielt bei Daguerre die Rolle eines chemischen Sensibilators, nämlich eines Jodempfängers. An ihre Stelle kann, wie schon angedeutet, Silbernitrat treten. Sonach gestaltet sich das Jodsilberkollodionverfahren wie folgt: Man löst in Ätheralkohol Schießwolle auf, fügt ein lösliches Jodid hinzu (z. B. Cadmiumjodid), gießt diese Lösung auf einer Glasplatte aus und badet diese mit dem noch feuchten Kollodionüberzug im Dunkeln in einer wäßrigen Lösung von Silbernitrat. Dann wird die Platte naß in der photographischen Kamera exponiert und darauf durch Übergießen mit Ferrosulfat entwickelt. Diese Entwicklung ist eine „physikalische", d. h. das auf den Bildstellen sich niederschlagende Silber rührt nicht vom Jodsilber der Schicht her, sondern von dem der Schicht äußerlich anhaftenden Silbernitrat. Zur Verstärkung des Bildes ist bei der Entwicklung eventuell noch Silbernitrat hinzuzufügen. Jodsilber könnte von Ferrosulfat gar nicht reduziert werden, wie ein Blick auf die S. 689 gegebene Tabelle lehrt. Auch Silbernitrat ist von Ferrosulfat nur bis zu einem gewissen Grade reduzierbar, da durch Anhäufung von Ferriion dessen Potential alsbald unter das des Silbernitrats herabsinkt. Nach Pissarjewski[89]) beträgt die freie Energie des Vorgangs: $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$, nämlich die beim Umsatz von Silberion und Ferroion zu Ferriion je auf der Einheitskonzentration zu gewinnende Energie 2870 cal = 0,124 Volt. Setzt man nach Peters[90]) das Ferro-Ferri-Potential bei gleicher Konzentration der beiden Ionen $\varepsilon_h = 0,67$ Volt und dasjenige der Silber-Silberionelektrode normaler Konzentration = 0,78 Volt, so folgt in naher Übereinstimmung mit Pissarjewskis direkter Bestimmung für die freie Energie 0,11 Volt und für die Gleichgewichtskonstante $k = \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}][Ag^{\cdot}]}$ etwa der Wert 100 nach der bekannten Beziehung $E = RT \ln k$.*) — Durch Zusatz von Stoffen, welche Ferriion in komplexe Form überführen, kann der Ferrosulfatentwickler geeignet verstärkt werden. Die Fixierung der Jodsilberkollodionplatte geschieht mit Cyankaliumlösung, welche Jodsilber wirksamer auflöst, als Thiosulfat, indem die Beständigkeit des komplexen Silbercyanions diejenige des Silberthiosulfations bedeutend übertrifft. — Das Jodsilberkollodionverfahren steht dem trockenen Bromsilbergelatineverfahren an Bequemlichkeit und Lichtempfindlichkeit nach, übertrifft es aber an Schärfe, da die nasse Jodsilberplatte kornlos ist, d. h. sie enthält das Jodsilber in so feiner Verteilung, daß die Teilchen von inframikroskopischer Größe sind.

Cyansilber, AgCN und $Ag^{\cdot}(Ag(CN)_2)'$. Durch Versetzen einer Silbersalzlösung mit der äquivalenten Menge Cyanidlösung erhält man Cyansilber als weißen amorphen Niederschlag. In heißer konzentrierter Lösung von Kaliumcarbonat etwas löslich, scheidet das Cyansilber sich daraus beim Erkalten in feinen Nadeln ab. Cyansilber schwärzt sich am Lichte nicht. Beim Erhitzen entweicht die Hälfte des Cyans, während „Paracyansilber" zurück-

*) Vgl. Nachtrag S. 850.

bleibt.[91]) Salzsäure verwandelt Cyansilber in Chlorsilber, obwohl ersteres das unlöslichere ist. Diese Umwandlung hängt mit der sehr geringen Dissoziation der Blausäure zusammen. Auch Quecksilberchlorid verwandelt Cyansilber in Chlorsilber, wofür ebenfalls die sehr geringe Dissoziation des Quecksilbercyanids maßgebend ist. Durch Schwefelwasserstoff entsteht Schwefelsilber, welches unlöslicher als Cyansilber ist. Durch Erhitzen mit Schwefel geht es in Rhodansilber über.

Die Bildungswärme des Cyansilbers aus Silber und Cyan beträgt: $Ag + CN = AgCN + 3600$ cal (Berthelot[69])), aus Silberoxyd und Blausäure: $Ag_2O + 2HCNaq = 2AgCN + H_2O + 54510$ cal (Thomsen[68])). Durch Vergleich dieses Wertes mit demjenigen für die Auflösung des Silberoxyds in Salpetersäure $Ag_2O + 2HNO_3aq = 2AgNO_3 + H_2O + 10880$ cal[92]) folgt für die Fällungswärme des Cyansilbers mit Blausäure: $AgNO_3 + HCNaq = AgCN + HNO_3aq + 21815$ cal. Durch Abzug der Dissoziationswärme der Blausäure wäre hieraus die Lösungswärme des Cyansilbers zu gewinnen.

Vom Cyansilber gibt es vielleicht zwei Polymere, die sich, in indifferenten Lösungsmitteln aufgelöst und auf Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung geprüft, dadurch unterscheiden, daß dem einen das Molgewicht AgCN, dem anderen das Molgewicht $Ag_2(CN)_2$ zukommen soll.[92a]) Jenes soll durch Zersetzung des löslichen Kaliumsilbercyanids $Ag(CN)_2K$ durch Schwefelsäure erhalten werden, dieses, indem Kaliumsilbercyanid mit Silbernitrat gefällt wird. Dieses ist also das Silbersalz des komplexen Silbercyanions: $[Ag(CN)_2]'Ag^{\cdot}$.

Das gewöhnliche Cyansilber, auch das mit Cyankalium aus Silbernitrat gefällte, hat nach Bodländer stets diese letztere Zusammensetzung und ist daher als Silbersilbercyanid zu betrachten, da Cyansilber mit den Ionen $Ag^{\cdot}$ und CN', wenn es stabil sein soll, bedeutend unlöslicher sein müßte, als Cyansilber tatsächlich ist. Cyanion hat nämlich eine außerordentlich große Neigung, mit Silberion Komplexe zu bilden, so daß in der Lösung des Cyansilbers wesentlich die Ionen $Ag^{\cdot}$ und $Ag(CN)_2'$ vorhanden sein müssen.

Elektrometrische Messung der Silberionkonzentration in gesättigter Cyansilberlösung ergab nach Morgan[93]): $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ Mole pro Liter, die Leitfähigkeit gesättigter Cyansilberlösung ergab nach Böttger[47]) 1,5 bis $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ Mole Silberion (bei 20°), während sich nach Bodländer und Lucas[94]) aus den Gleichgewichten des Cyansilbers mit Chlor-, Brom-, Rhodansilber in vortrefflicher Übereinstimmung die Löslichkeit des Cyansilbers zu $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ bei 25° berechnet.

Es handelt sich um die Reaktionen

$$AgAg(CN)_2 \text{ fest} + Cl' = Ag(CN)_2' + AgCl \text{ fest}$$

und deren Analoga mit Br' und CNS'. Durch Bestimmung der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{Ag(CN)_2'}{Cl'} = \frac{L_{Ag\,.\,Ag(CN)_2}}{L_{AgCl}}$$

erhält man unter Benutzung der Löslichkeiten: $\sqrt{L_{AgCl}} = 1{,}41 \cdot 10^{-5}$ (Thiel), $\sqrt{L_{AgBr}} = 8{,}1 \cdot 10^{-7}$ (Thiel), $\sqrt{L_{AgCNS}} = 1{,}08 \cdot 10^{-6}$ (Küster und Thiel), für die Löslichkeit des Cyansilbers die Werte: $\sqrt{L_{Ag\,.\,Ag(CN)_2}} = 2{,}27 \cdot 10^{-6}$; $2{,}19 \cdot 10^{-6}$; $2{,}2 \cdot 10^{-6}$.

Über die Beständigkeit des Silbercyanions vgl. S. 726, 729ff. Bei der Auf-

lösung von Cyansilber in Blausäure entsteht die komplexe Silbercyanwasserstoffsäure, $HAg(CN)_2$, eine starke, weitgehend dissoziierte Säure, die in Nadeln kristallisiert erhalten werden kann.[93]) Eine 0,494 n HCN-Lösung löst bei Zimmertemperatur 0,0037 Mol AgCN/l und zeigt dann die spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18°} = 0{,}00162$. Die Säure zerfällt also in Wasser zu einem großen Teil in ihre Komponenten HCN und AgCN. Der Rest zeigt eine Äquivalentleitfähigkeit von 0,438.

Ein eigentümlicher, nicht ionisierter Komplex entsteht bei der Auflösung von Silbersilbercyanid in Ammoniak. Es bilden sich dabei zunächst die Komplexionen $Ag(CN)_2'$ und $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$*). Diese treten nach Bodländer und Lucas[94]) zu einem Neutralteil zusammen, der die Zusammensetzung $AgCNNH_3$ besitzt und nach der Gleichung dissoziiert:

$$2AgCNNH_3 = Ag(NH_3)_2^{\cdot} + Ag(CN)_2'.$$

Das Dissoziationsgleichgewicht ist unabhängig von der Verdünnung. Der Dissoziationsgrad ist $\alpha = 0{,}24$. Dies ergibt sich aus den Löslichkeiten von $AgAg(CN)_2$ in wäßrigem Ammoniak steigender Konzentration. Für diese Lösungen gelten nach Bodländer und Lucas[94]) die Beziehungen:

$$[Ag^{\cdot}][Ag(CN_2)'] = 4{,}9 \cdot 10^{-12}$$
$$[Ag^{\cdot}][NH_3]^2 = 6{,}8 \cdot 10^{-8}[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]$$
$$[Ag(NH_3)_2^{\cdot}] = [Ag(CN)_2'] = \alpha D.$$

D bezeichnet die in Molen $Ag_2(NH_3)_2(CN)_2$ gezählte Gesamtmenge des gelösten Silbersalzes; α ist sein Dissoziationsgrad. Die Verknüpfung der Gleichungen ergibt für Ammoniaklösungen, die an Silbersilbercyanid gesättigt sind:

$$\frac{(NH_3)}{\alpha(D)} = \sqrt{\frac{6{,}8 \cdot 10^{-8}}{4{,}9 \cdot 10^{-12}}} = 117{,}8.$$

Aus zusammengehörigen Werten von (NH_3) und (D) folgt $\alpha = 0{,}24$, unabhängig von der Konzentration. Weiter ergibt sich die elektrolytische Dissoziationskonstante:

$$\frac{[Ag(CN)_2'][Ag(NH_3)_2^{\cdot}]}{[Ag(NH_3)(CN)]^2} = 0{,}023.$$

Kaliumsilbercyanid, $Ag(CN)_2K$, erhält man durch Lösen von Cyansilber in Cyankalium oder durch Auflösen von Silber in Cyankalium. Wegen der äußerst geringen Menge Silberion, welche in Cyankaliumlösung bestehen kann, ist das Potential des Silbers gegen Silbercyankalium sehr bedeutend, um mehr als 1 Volt, nach der Seite der unedlen Metalle verschoben, verglichen mit dem Potential Ag|1 n-Ag· Es senkt sich bis unter das Potential des Zinks in Zinksulfat, so daß in einer Kette Ag|konz. KCN|$ZnSO_4$|Zn bei Stromschluß Zink ausgeschieden und Silber aufgelöst wird.

Kaliumsilbercyanid kristallisiert nach Rammelsberg in Oktaedern, nach anderen Autoren in sechsseitigen Tafeln. Es ist luftbeständig, schwärzt sich am Licht, die Lösung ist durch Schwefelwasserstoff fällbar, jedoch unvollständig. Es löst sich in 4 Teilen Wasser von 20°. Für die Bildungswärme gibt Berthelot[97]): AgCN + KCN = $Ag(CN)_2K$ + 5600 cal. Das Silbercyankalium findet ausgiebige Verwendung in der galvanischen Versilberung. Es wird statt der einfachen Salze des Silbers verwendet, weil sich aus diesem

*) Die Wanderungsgeschwindigkeit von $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ beträgt 55 rez. Ohm, sie ist nach Euler[95]) gleich der des Silberions. Die Wanderungsgeschwindigkeit des $Ag(CN)_2'$ beträgt nach Walden[96]) 47,9.

komplexen Salz das Silber in glatter zusammenhängender Schicht abscheidet. Auch würde aus Silbernitrat u. dergl. Silber durch chemische Verdrängung abgeschieden, sobald die zu versilbernden, weniger edlen Metalle damit in Berührung kommen, wodurch deren Oberfläche rauh würde und das abgeschiedene Silber in Form eines grauen Pulvers aufträte. Diese Wirkung kann im Kaliumsilbercyanid nicht auftreten, da dieses zu wenig Silberion enthält. Indem sich kathodisch Silber abscheidet, tritt daselbst eine verhältnismäßige Vermehrung der Menge des Cyankaliums auf; anodisch wird Silber gelöst, indem das entladene Anion $Ag(CN)_2$ mit Silber reagiert: $Ag + Ag(CN)_2 = 2AgCN$. Dieses wird vom überschüssigen Cyankalium gelöst. Um die auf solche Weise entstehenden Konzentrationsunterschiede des gelösten Silbers im elektrolytischen Troge auszugleichen, wird der Elektrolyt mäßig bewegt.

Schüttelt man eine Lösung von Kaliumcyansilber mit Chlorsilber, so fällt Cyansilber aus.[97a]) Die Lösung setzt sich mit beiden Bodenkörpern ins Gleichgewicht gemäß der Gleichung:

$$KAg(CN)_2 + AgCl \rightleftarrows 2AgCN + KCl.$$

Rhodansilber, AgCNS. Schwefelcyansilber entsteht als weißer käsiger Niederschlag aus Silbersalzen mit löslichen Rhodaniden. Der Niederschlag ist löslich im Überschuß des Fällungsmittels. Aus der Lösung in Rhodan-Kalium bez. -Ammonium kristallisieren Doppelsalze $AgSCN \cdot KSCN$, bez. $AgSCN \cdot NH_4SCN$. Aus dem Potential der Ag|AgSCN-Elektrode ergibt sich die Löslichkeit des Rhodansilbers[98]) zu $1{,}08 \cdot 10^{-6}$ Mol pro Liter bei 25^0. Aus der Leitfähigkeit der gesättigten Rhodansilberlösung bestimmt Böttger[47, 49]) die Löslichkeit zu $0{,}83 \cdot 10^{-6}$ bei 20^0 und zu $3{,}9 \cdot 10^{-5}$ bei 100^0.

Aus der Löslichkeit in wäßrigem Ammoniak[50]) ergibt sie sich zu $1{,}25 \cdot 10^{-6}$ bei 25^0 unter Verwendung des Wertes $6{,}8 \cdot 10^{-8}$ für die Komplexkonstante des Silberammoniakions. Es muß in den ammoniakalischen Silberrhodanidlösungen das Verhältnis der Konzentration des Ammoniaks zu der des Rhodanions (letztere ist praktisch gleich der Konzentration des Silberammoniakions) konstant sein. Abegg und Cox finden hierfür durch Löslichkeitsversuche:

$$\frac{[CNS']}{[NH_3]} = 4{,}5 \cdot 10^{-3}.$$

Bedeutet nun $L = [Ag^{\cdot}][CNS']$ das Löslichkeitsprodukt des Rhodansilbers und

$$k = \frac{[Ag^{\cdot}][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

die Komplexkonstante des Silberammoniakions, so folgt wegen

$$[CNS'] = [Ag(NH_3)_2^{\cdot}]: \qquad \sqrt{L} = \frac{[CNS']}{[NH_3]}\sqrt{k} = 1{,}25 \cdot 10^{-6}.$$

Bei der Fällung gemischter Lösungen von Rhodaniden und Bromiden mit Silbersalzlösungen treten feste Lösungen von Rhodan- und Bromsilber auf. Dieselben bilden eine unvollständige Mischungsreihe mit 0—3 und 90—100 Molprozenten Bromsilber. Niederschläge, deren Bruttozusammensetzung zwischen diesen Grenzen liegt, bestehen nach Küster und Thiel aus zwei Phasen, nämlich den wechselseitig gesättigten festen Lösungen.[98]) Für diese ist das Verhältnis Br' : CNS' in der mit dem Niederschlag im Gleichgewicht stehenden Lösung ein konstantes, während es mit der Zusammensetzung des Niederschlags sich stark ändert, solange nur eine feste Phase

variabler Zusammensetzung vorhanden ist, wie dies Figur 5 graphisch darstellt. Die Natur der Rhodanbromsilbergemische als fester Lösungen ergibt sich, den Fällungsgleichgewichten entsprechend, durch Messung der Potentiale der Silber/Rhodanbromsilber-Elektroden.

Wie Figur 6 zeigt, ist das Potential veränderlich, solange eine feste Phase variabler Zusammensetzung vorhanden ist, und wird konstant, wenn

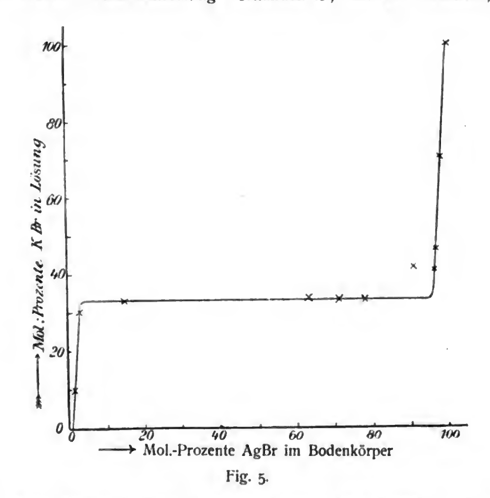


Fig. 5.

eine zweite auftritt. Daß die homogenen Mischungen der beiden Salze eine größere Löslichkeit haben, als die einzelnen Salze, erkennt man an

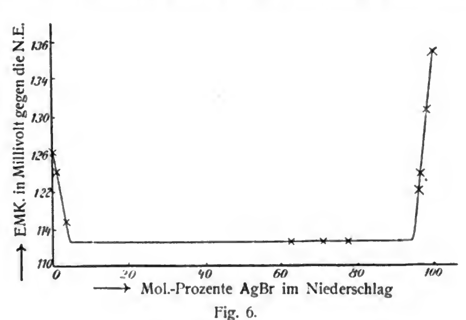


Fig. 6.

dem Sinken des Potentials, welches eine Vermehrung des Silberions in Lösung anzeigt.

Die Rhodanbromsilbergemische stellen einen Fall von Isodimorphie vor. Die rhodanreichen Gemische sind Rhodansilber mit darin isomorph gelöstem, sonst unbekanntem, kristallisiertem Bromsilber; die bromreichen Gemische sind amorphes Bromsilber mit darin gelöstem, amorphem Rhodansilber.[99])

Rhodansilber bildet mit Rhodankalium drei kristallisierte Doppelsalze von der Zusammensetzung: AgSCN · KSCN; AgSCN · 2KSCN; AgSCN · 3KSCN, welche von Wells und Merriam[100]) dargestellt worden sind. Das Salz AgSCN · 3KSCN, welches durch Auflösen von 30 g AgSCN und 100 g KSCN in wenig Wasser in Kristallen erhalten wird, ist nach Foote[101]) unbeständig gegen AgSCN · 2KSCN. Die Existenzfelder der beiden anderen Doppelsalze bei 25° sind aus der Fig. 7 ersichtlich (Foote).

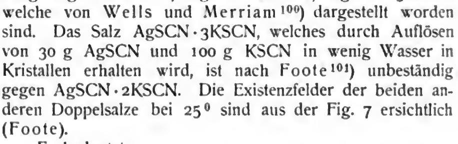


Fig. 7.

Es bedeutet:

A Sättigung an reinem KSCN
B „ „ KSCN + 2KSCN · AgSCN
C „ „ 2KSCN · AgSCN + KSCN · AgSCN
D „ „ KSCN · AgSCN + AgSCN

Silbersuboxyd, Ag_4O. Bei der Reduktion mancher Salze des Silbers durch Wasserstoff sind von Wöhler und anderen Niederschläge erhalten worden, welche sauerstoffhaltig waren, ohne Silberoxyd, Ag_2O, zu sein. Aus oxalsaurem, zitronensaurem, mellithsaurem Silber erhält Wöhler[102]) durch Reduktion mit Wasserstoff bei 100° gelbe bis braune Körper, die nach Behandlung mit Kalilauge einen schwarzen Niederschlag hinterlassen, der beim Trocknen Metallglanz annimmt und in der Hitze in Silber und Sauerstoff zerfällt. Dieser Stoff wurde als Silbersuboxyd angesehen. Man erhält ihn auch, angeblich gemischt mit Silber, durch Erhitzen von arsenigsaurem Silber mit starker Natronlauge.[103]) Außer durch ihren Sauerstoffgehalt unterscheiden sich diese Stoffe durch ihr Verhalten gegen Salzsäure von reinem Silber. Sie bilden mit dieser ein angeblich graues Pulver, wahrscheinlich Silbersubchlorid, Ag_2Cl.

Indessen sind die genauen Umstände, unter denen durch Reduktion von Silbersalzen das Suboxyd zu erhalten ist, nicht bekannt. Denn häufig erhält man dabei tatsächlich nur Silber, vorzüglich in kolloidlöslicher Form. So enthalten, wie Muthmann[104]) zeigte, die roten Lösungen, welche aus dem mit Wasserstoff reduzierten Citrat entstehen, nur kolloides Silber. Ähnliches wird von jenen roten Lösungen gelten, welche von der Pfordten[105]) durch Reduktion von Silbersulfat mit schwefliger und phosphoriger Säure, sowie durch Wirkung von Seignettesalz auf Silbernitrat erhielt. Ob die Niederschläge, welche Rose[106]) durch Reduktion von alkalischem Silbernitrat mit Ferro-, Mangano- und Cobaltosulfat erhielt, aus Silbersuboxyd bestanden, wie angegeben wird, scheint auch zweifelhaft, da dasselbe sich doch aller Wahrscheinlichkeit nach gegen Ammoniak ebenso verhalten wird, wie die entsprechenden Halogenverbindungen: nämlich sich zerlegen wird in Silber

eventuell in kolloidaler Form, und Silberoxyd, das als komplexes Silberammoniakion in Lösung geht. Wohl erhielt Guntz[107]) durch Einwirkung von Silberhalbfluorid, Ag_2F, auf Wasserdampf bei 180° ein schwarzes Pulver von der Zusammensetzung Ag_4O; auch bemerkt Glaser[108]), daß die Reduktion von Silberoxyd durch Wasserstoff bei 38° merklich Halt macht, wenn die Hälfte des Sauerstoffs des Silberoxyds entfernt ist, und daß das erhaltene Produkt, Ag_1O, erst bei 67° durch Wasserstoff wirksam zu Silber weiter reduziert werden kann. Aber es ist doch fraglich, ob in allen diesen Versuchen wirklich Silbersuboxyd vorhanden war. Denn es steht jetzt fest, daß Silbersuboxyd, wenn es überhaupt gewonnen werden kann, jedenfalls unbeständig ist. Zwar hatte Guntz[109]) geglaubt, einen von ihm gemessenen Sauerstoffdissoziationsdruck, der in einem aus Silber und Sauerstoff bestehenden Systeme bei 358° C auftrat, auf das Gleichgewicht Ag, Ag_4O, O_2 beziehen zu sollen, doch ist von G. N. Lewis[110]) erwiesen worden, daß im stabilen Gleichgewicht in Systemen aus Sauerstoff und Silber stets nur Ag, Ag_2O, O_2 koexistieren.

Das Silbersuboxyd wird als schwarzes amorphes Pulver beschrieben, das in Ammoniak angeblich unlöslich sein soll, mit Salzsäure reagiert (im Gegensatz zu metallischem Silber) und von Salpetersäure und saurem Kaliumpermanganat gelöst wird (letzteres angeblich im Unterschied von Silber). Seine Existenz ist nach allem aber nicht als sichergestellt anzuerkennen.

Silberoxyd. Zur Darstellung des Silberoxyds fällt man Silbernitratlösung mit Alkali oder Barytwasser. Man trocknet den gewaschenen Niederschlag bei mäßiger Temperatur, um Zersetzung zu vermeiden. Indessen hält der bei 50° getrocknete Niederschlag noch etwas Wasser, etwa 2 Proz., in fester Lösung, welche bei dieser Temperatur nur sehr schwer, d. h. sehr langsam herausgehen. Trocknet man bei 160°, so fängt die Zersetzung des Oxyds schon an, bemerklich zu werden. Nach Carey-Lea werden nach 5stündigem Erhitzen auf 160° 0,22 Proz. Silber mehr gefunden, als der Formel entspricht. Der lebhafte Zerfall des Oxyds beginnt bei 250°. An der Luft absorbiert Silberoxyd leicht Kohlensäure.

Silberoxyd ist ein zartes, fast schwarzes, sammetartiges, amorphes Pulver. Aus seiner Lösung in Ammoniak wird es durch Verdunsten mit violetter Farbe in Kristallen erhalten. Spezifisches Gewicht: 7,143 (Herapath), 7,250 (Boullay). Die Bildungswärme pro Mol Ag_2O beträgt nach Thomsen[68]): 5900 cal; nach Berthelot[111]): 7000 cal.

G. N. Lewis[110]) berechnet aus anderweitigen thermochemischen Daten drei weitere Werte für die Bildungswärme des Silberoxyds, die zwischen den Zahlen von Thomsen und Berthelot liegen; als Mittelwert findet er 6640 cal für die Bildungswärme bei konstantem Druck oder 6340 cal bei konstantem Volum. Fast genau derselbe Wert, nämlich 6400 cal, ergibt sich nach Lewis aus der Änderung der Zersetzungsspannung des Silberoxyds mit der Temperatur.

Die Neutralisationswärme pro Mol Ag_2O mit Salzsäure (für Ag_2O, 2HCl aq.) beträgt nach Thomsen: 42380 cal; nach Berthelot: 41800 cal; diejenige mit Salpetersäure (für Ag_2O, $2HNO_3$ aq.) nach Thomsen: 10880 cal, nach Berthelot: 10400 cal. Da die Neutralisation gelöster starker Basen pro Äquivalent 13700 cal produziert, Ag_2O jedoch nur (im Mittel) 5300 cal, so berechnet sich die Lösungswärme von $^1/_2 Ag_2O$ zu etwa

— 8400 cal, so daß z. B. die Fällung von 1 $AgNO_3$ durch 1 KOH + 8400 cal entwickeln sollte.

Der O_2-Zersetzungsdruck des Silberoxyds ließe sich nach Rothmund[112]) aus der EMK. einer Kette $Ag|Ag_2O, NaOH|O_2$ ermitteln, wenn die elektrolytische Lösungstension des Silbers und Sauerstoffs und die Löslichkeit des Silberoxyds bekannt sind. Denn man hat einerseits nach van't Hoff:

$$E = \frac{RT}{4} \ln p ,$$

wo p der Dissoziationsdruck ist und E die EMK. des Vorgangs bedeutet und der Faktor 4 daher rührt, daß pro Mol Sauerstoff 4 Äquivalente Metall elektrolytisch in Lösung gehen. Anderseits ist nach Nernst:

$$E = RT \ln \frac{C_{Ag}}{c_{Ag^\cdot}} + RT \ln \frac{C_{O_2}}{c_{OH'}} ,$$

wo die großen indizierten C die Lösungstensionen und die kleinen indizierten c die betreffenden Ionkonzentrationen sind. Durch Kombination der beiden Gleichungen findet man:

$$p = \left(\frac{C_{Ag} \times C_{O_2}}{c_{Ag^\cdot} \times c_{OH'}}\right)^4 ;$$

nun ist $c_{Ag^\cdot} \times c_{OH}$ konstant, nämlich gleich dem Löslichkeitsprodukt des Silberoxyds. Bezeichnen wir es mit γ, so wird

$$p = \frac{C^4_{Ag} \times C^4_{O_2}}{\gamma^4} .$$

Es stellen sich aber sowohl Elektroden $Ag|Ag_2O$, als auch Sauerstoffelektroden zu schlecht ein, um die Messung mit Erfolg auszuführen. Dagegen ist der umgekehrte Weg möglich und von G. N. Lewis[110]) beschritten worden. Dieser bestimmte den Zersetzungsdruck des Silberoxyds manometrisch und leitete daraus das Potential der Sauerstoffelektrode ab (vergl. unter Wasserstoff). Der Zersetzungsdruck des Silberoxyds ist zum erstenmal von Le Chatelier[113]) zu messen versucht und bei 300° C zwischen 10 und 15 Atmosphären liegend befunden worden. Lewis dagegen bestimmte ihn bei 302° zu 20,5 Atm., bei 325° zu 32 Atm. und bei 445° zu 207 Atm. Hieraus ergibt sich mit Hilfe der Clausiusschen Gleichung: $\frac{dp}{dt} = \frac{Q}{T(v-V)}$, wo Q die während der Zersetzung von 2 Molen Siberoxyd unter Leistung der äußeren Arbeit $p(v-V)$ absorbierte Wärme, v das Volum von 1 Mol Sauerstoff und V die Volumänderung der festen Phasen bedeutet, der Zersetzungsdruck des Silberoxyds bei 25° zu $p = 5 \cdot 10^{-4}$ Atm. Bei dieser Berechnung setzt Lewis $pv = RT$ und $Q - p(v-V) = U_0 - CT$, wo U_0 die Zersetzungswärme von 2 Molen Silberoxyd bei konstantem Volum und dem Nullpunkt der Temperatur und $C = 3$ cal ist, nämlich gleich dem Unterschied der Molarwärme des Sauerstoffs als Gas (bei konstantem Vol) und in festem (gebundenem) Zustande.

Die Geschwindigkeit der Zersetzung von Silberoxyd wird durch das Reaktionsprodukt, durch metallisches Silber in feiner Verteilung, beschleunigt. Die Zersetzung ist nach G. N. Lewis[114]) ein Fall von Autokatalyse. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist proportional der Menge des Silberoxyds und der Menge des Silbers, also:

$$\frac{dx}{dt} = kx(1-x) ,$$

wenn x proportional der Silbermenge und (1—x) proportional der Silberoxydmenge genommen wird. Bei $x = (1-x)$ erreicht die Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ ein Maximum. Da es sich um ein heterogenes System handelt, so sollte man eigentlich erwarten, daß nicht die Mengen, sondern die Oberflächen maßgebend sind, allein beide Größen werden einander proportional, wenn die Stoffe in feiner Verteilung und durchschittlich gleichbleibender Korngröße auftreten.

Besonders interessant ist die von Lewis gemachte Beobachtung, daß auch Platin und Mangandioxyd, in feiner Verteilung dem Silberoxyd beigemengt, dessen Zersetzungsgeschwindigkeit erhöhen. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Zersetzung in zwei Stufen verläuft, nämlich:

$$Ag_2O = 2Ag + O$$
$$2O = O_2,$$

und daß der letztere Vorgang, als langsam verlaufend, es ist, der zur Messung gelangt. Es wäre anzunehmen, daß derselbe an der Oberfläche von Silber, Platin, Mangandioxyd katalytisch beschleunigt wird.

Silberoxyd ist lichtempfindlich; es gibt im Licht langsam Sauerstoff ab. Wird solcherart angegriffenes Silberoxyd mit Salzsäure behandelt, so erhält man purpurfarbenes Photochlorid (s. weiter unten). Darnach zerfällt Silberoxyd im Lichte vielleicht in Suboxyd und Sauerstoff. Durch Wasserstoff wird Silberoxyd in zwei Stufen reduziert, siehe oben S. 703 unter Silbersuboxyd.

Silberoxyd ist eine starke, in Wasser mäßig lösliche Base. Die Löslichkeit beträgt nach analytischer Bestimmung $2{,}16 \cdot 10^{-4}$ Grammatome Silber im Liter bei 25° (Noyes und Kohr[115]). Die Lösung besitzt alkalischen Geschmack und bläut rotes Lackmuspapier. Nach Noyes und Kohr[115]) ist die gesättigte Lösung zu etwa 70 Proz. dissoziiert, wie aus der Untersuchung des Gleichgewichts der Reaktion

$$\tfrac{1}{2}Ag_2O\,(\text{fest}) + \tfrac{1}{2}H_2O + Cl' = AgCl\,(\text{fest}) + OH'$$

hervorgeht. Das Gleichgewichtsverhältnis (OH'):(Cl') ist mit den auf Ionen bezogenen Löslichkeitsprodukten durch die Beziehungen verknüpft:

$$(Ag^{\cdot}) \times (OH') = L_{oxyd}$$
$$(Ag^{\cdot}) \times (Cl') = L_{chlorid}$$
$$(OH'):(Cl') = \frac{L_{oxyd}}{L_{chlorid}},$$

wo die indizierten L die Ionenprodukte der gesättigten Lösungen bedeuten. Die Konzentration des Silberions in der gesättigten Lösung des Silberoxyds bei 25° finden Noyes und Kohr aus diesen Beziehungen zu $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ und damit den Dissoziationsgrad zu rund 70 Proz.

Einen ganz ähnlichen Dissoziationsgrad liefert nach Böttger[47]) die elektrische Leitfähigkeit der gesättigten Lösung des Silberoxyds; darnach beträgt die Konzentration des Silberions $1{,}39 \cdot 10^{-4}$ bei 25°, woraus mit Hilfe der Löslichkeit $2{,}16 \cdot 10^{-4}$ für $\frac{1}{2}Ag_2O$ der Dissoziationsgrad der gesättigten Lösung zu 64,3 Proz. sich ergibt. Bei 20° beträgt die Konzentration des Silberions in gesättigter Lösung von Silberoxyd nach Böttger $1{,}23 \cdot 10^{-4}$, der Dissoziationsgrad schätzungsweise 66 Proz.

Das Löslichkeitsprodukt des Silberoxyds (bezogen auf Ionen) ist noch auf andere Weise ermittelt worden, nämlich aus seiner Löslichkeit in Ammo-

niak. Bei der Auflösung von Silberoxyd in Ammoniak geht das Silberion praktisch völlig in das komplexe Ion $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ über. Für das Gleichgewicht der Reaktion $Ag(NH_3)_2^{\cdot} = Ag^{\cdot} + 2NH_3$ gilt nach Bodländer und Fittig[66]):

$$\frac{[Ag^{\cdot}]\cdot[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]} = k = 6{,}8 \cdot 10^{-8}.$$

Euler[95]) findet für dieselbe Konstante $4{,}9 \cdot 10^{-8}$.

Bedeutet nun L das Löslichkeitsprodukt des Silberoxyds, so hat man nach Abegg und Cox[50])

$$[Ag^{\cdot}] \times [OH'] = L$$

$$[Ag^{\cdot}] \times [NH_3]^2 = k\,[Ag(NH_3)_2^{\cdot}],$$

$$\text{also} \quad \frac{[OH']\cdot[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]}{[NH_3]^2} = \frac{L}{k}.$$

Beachtet man, daß bei Auflösung von Silberoxyd in wäßrigem Ammoniak unter Vernachlässigung des Hydroxyliongehalts des freien Ammoniaks $[OH]' = [Ag(NH_3)_2^{\cdot}]$ ist, so folgt

$$\frac{[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]}{[NH_3]} = \sqrt{\frac{L}{k}} = \text{const.}$$

Diese Konstante wird durch Löslichkeitsversuche von Silberoxyd in wäßrigem Ammoniak gefunden zu: 0,71. Damit wird die Löslichkeit des Silberoxyds $\sqrt{L} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Mol Silberion pro Liter bei 25°. Die Zahl drückt nicht die Gesamtlöslichkeit des Silberoxyds aus, sondern nur den elektrolytisch dissoziierten Teil, nämlich 70 Proz. der Gesamtlöslichkeit. Sie kommt der von Noyes und Kohr, sowie von Böttger gefundenen nahe.

Einen vierten Weg zur Bestimmung des Löslichkeitsprodukts des Silberoxyds liefert die Bestimmung der EMK. einer Kette:

$$Ag|Ag_2O,\ n/_{10}\,Ba(OH)_2|n\text{-}KCl,\ Hg_2Cl_2|Hg.$$

Hierfür fanden Abegg und Cox[50]) 0,111 Volt, wonach mit Rücksicht auf den Diffusionspotentialsprung an der Berührung der Elektrolyte (+0,01 Volt geschätzt) die Silberionkonzentration in der gesättigten Silberoxydlösung in reinem Wasser $7 \cdot 10^{-4}$ wird. Der Wert gibt nur die Größenordnung wegen Unsicherheit des Betrags der Diffusionskette.

Daß Silberoxyd eine starke Base sein muß, ergibt sich übrigens ohne weiteres daraus, daß seine Salze neutral reagieren, wie diejenigen der Alkalien. Wäre Silberoxyd eine schwache Base, wie etwa Kupferoxyd, so würde Hydrolyse eintreten, und die Salze des Silbers mit den starken Säuren würden saure Reaktion zeigen.

Auch die Lösung des Silberoxyds ist lichtempfindlich. Sie färbt sich im Lichte rötlich, sei es, daß Suboxyd oder kolloides Silber sich abscheidet.

Die Löslichkeit des Silberoxyds bedingt, daß es die Oxyde oder Hydroxyde der meisten Metalle aus der Lösung ihrer Salze ausfällt. Die Vollständigkeit, mit der dies geschieht, ist ein Maß der Löslichkeit der betreffenden Oxyde. Analytisch vollständig werden beispielsweise gefällt die Hydroxyde von: Bi, Be, Zn, Cu, Hg, Al, Fe, Co, Cr, unvollständig die von Cd, Pb, Mn (Rose). Die letzteren stünden darnach in ihrer Löslichkeit dem Silberoxyd näher.

Silberoxyd wird in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen häufig verwendet, um Chlor durch Hydroxyl zu ersetzen. Es wird zu diesem Zweck feucht angewendet, und zwar entweder frisch hergestelltes oder unter Wasser

aufbewahrtes Silberoxyd, da es nach dem Trocknen sich zusammenballt und sich dann nicht mehr völlig benetzen läßt.

Silberoxyd zersetzt nach Thénard Hydroperoxyd, wobei Silber entsteht. Die entwickelte Menge Sauerstoff ist größer als die stöchiometrisch zu erwartende, da gleichzeitig katalytischer Zerfall des Hydroperoxyds eintritt.[115a])

Höhere Oxyde des Silbers. Bei der Elektrolyse von Silbernitrat (man nimmt 25proz. Lösung, eine Spannung von etwa 15 Volt, Platinelektroden, trennt Anoden- und Kathodenraum durch einen Tonzylinder und hält den Elektrolyten auf 0° C) entsteht anodisch eine schwarze, metallglänzende kristallinische Verbindung, welche schon beim Waschen mit Wasser Sauerstoff entwickelt, während Silbernitrat in das Filtrat geht. Diese Zersetzung hört jedoch bald auf, und die übrigbleibenden Kristalle zeigen die Zusammensetzung[116]) Ag_7NO_{11} oder $2Ag_3O_4 \cdot AgNO_3$. Beim Aufbewahren verliert die Verbindung langsam Sauerstoff; beim Erhitzen gibt sie 5 Verbindungsgewichte Sauerstoff ab und schließlich hinterbleibt: $3Ag_2O \cdot AgNO_3$. Es liegt hier also ein höheres, sehr zersetzliches Oxyd des Silbers, Ag_3O_4, vor in Verbindung oder Vermischung mit Silbernitrat. Eine entsprechende Verbindung entsteht durch Elektrolyse von Fluorsilber, nämlich: $2Ag_3O_4 \cdot AgF$ (Tanatar). Wahrscheinlich aber hat das bei der Elektrolyse zunächst enstehende Peroxyd die Zusammensetzung Ag_2O_3 und verwandelt sich durch Sauerstoffentwicklung rasch in das Oxyd Ag_3O_4.

Bei der Aufnahme anodischer Zersetzungskurven der Lösungen von Silbernitrat und Silbersulfat bekommt man nach M. Bose[116a]) einen scharf ausgeprägten Knickpunkt bei 1,57 und 1,53 Volt (bez. für Nitrat und Sulfat). Bei eben diesem Potential bedeckt sich die Platinanode mit dem metallglänzenden Superoxyd. Da nur dieser eine Knickpunkt gefunden wird, so ist zu folgern, daß es sich in Nitrat- und Sulfatlösungen um Ausscheidung derselben Verbindung handelt, welche dann bloß ein reines Superoxyd, vermutlich von der Zusammensetzung Ag_2O_2, sein kann. Der analytisch gefundene, übrigens sehr wechselnde Gehalt an Silbersalzen in dem elektrolytisch bereiteten Silberperoxyd, wäre sonach nur als Verunreinigung zu betrachten und die Existenz der zahlreichen, in der Literatur beschriebenen (vergl. die Zusammenstellung bei M. Bose[116a])) „Verbindungen" zwischen dem Peroxyd und verschiedenen Salzen des Silbers wäre hinfällig.

Silbersubsulfid, Ag_4S. Durch Zersetzung von Silbersubfluorid, Ag_2F, mit Schwefelwasserstoff als schwarzer, amorpher Stoff darzustellen, der in konzentrierter Schwefelsäure sich zum Unterschied von Schwefelsilber ohne Schwefelabscheidung auflöst. Ob eine Lösung von Schwefelsilber und Silber oder ein chemisches Individuum vorliegt, entzieht sich durchaus der Beurteilung.

Schwefelsilber, Ag_2S. Schwefel verbindet sich mit Silber bei gewöhnlicher Temperatur. Die schwarze Anlauffarbe des Silbers an der Luft rührt von der Bildung von Schwefelsilber her, wobei der Schwefel der Wirkung von Ruß auf die schweflige oder Schwefelsäure der Atmosphäre entstammt. Auch durch Eintauchen von Silber in die Lösungen der Polysulfide der Alkalien (Schwefelleber) bildet sich sofort Schwefelsilber. Spring[117]) brachte ein Gemenge von Schwefel und Silber bei gewöhnlicher Temperatur durch Pressung zur Verbindung. Man erhält Schwefelsilber in kleinen regulären Kristallen, wenn man über rotglühendes Silber Schwefeldampf leitet. Amorph

entsteht es durch Fällung eines Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff oder einem Sulfid als schwarzer Niederschlag.

Schwefelsilber bildet sich ferner durch Wirkung von Schwefelwasserstoff auf Silber. Diese Reaktion ist umkehrbar und von Pélabon[118]) auf ihre Massenwirkungskonstante untersucht worden. Indem in geschlossenen Röhren Silber und Schwefelwasserstoff oder Schwefelsilber und Wasserstoff eingefüllt wurden, ließ sich das Gleichgewicht bei 360° in 160 Stunden, bei 440° in 48 Stunden und bei 580° in einigen Minuten erreichen. Es besteht bei 360° Gleichgewicht mit 21, bei 700° mit 16 Volumprozenten Schwefelwasserstoff. Bei zwischenliegenden Temperaturen kann man nach Pélabon die Gaszusammensetzung linear interpolieren.

Schwefelsilber wird durch Quecksilber in merklichem Grade zersetzt unter Bildung von Schwefelquecksilber und Silberamalgam; bei Gegenwart von Chlornatriumlösung wird der Umsatz etwa im Verhältnis zur Konzentration des Chlornatriums beschleunigt. Dieser Umstand ist für die mexikanische Silbergewinnung nach dem Amalgamierungsverfahren von einiger Bedeutung.[118a])

Schwefelsilber ist das schwerstlösliche Silbersalz. Nach einer Messung von Bernfeld[119]), der das Potential einer $Ag|Ag_2S$-Elektrode zu bestimmen versuchte und für die Kette $Ag|Ag_2S$, 0,1 n-NaSH | N.E. die Spannung 0,683 Volt fand, woraus die Konzentration des Silberions zu $4{,}3 \cdot 10^{-21}$ folgt, würde nach der Rechnung von Lucas[94]) die Löslichkeit des Schwefelsilbers $1{,}2 \cdot 10^{-16}$ Grammatome Silber pro Liter betragen. Der Gehalt der 0,1n-Lösung von Natriumhydrosulfid an Schwefelion ist dabei aus der Hydrolyse des Natriumsulfids nach Küster und der erststufigen Dissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs nach Walker und Cormack berechnet.

Auf andere und verlässigere Art bestimmte Lucas[94]) die Löslichkeit des Schwefelsilbers in Wasser aus seiner Löslichkeit in Cyankalium. Nimmt man stärkere Lösungen von Cyankalium als 0,5-normale, so befindet sich nach Bodländer[120]) in Lösung das komplexe Salz $K_2Ag(CN)_3$. Daher gilt für die Auflösung die Gleichung:

$$Ag_2S\,(\text{fest}) + 6KCN + H_2O = 2K_2Ag(CN)_3 + KSH + KOH\ .$$

Für die Konzentration des Silberions in der Lösung hat man die Bedingungen:

$$\frac{(Ag^{\cdot})\,(CN')^3}{(D'')} = 1{,}13 \cdot 10^{-22}$$

nach Bodländer[121]), D″ bezeichnet das Komplexion $Ag(CN)_3''$, und

$$(Ag^{\cdot})^2\,(S'') = L\ .$$

(L ist das Löslichkeitsprodukt des Schwefelsilbers.)

Demnach:

$$1{,}085 \cdot 10^{-44}\,\frac{(S'')(D'')^2}{(CN')^6} = L\ .$$

Die in Lösung gegangene, titrierbare Silbermenge ergibt unter Vernachlässigung der elektrolytischen Dissoziation (D″); (CN′) findet man ebenfalls unter Vernachlässigung der elektrolytischen Dissoziation*), aus der genommenen Menge KCN, vermindert um 3D. Zur Berechnung des Gehalts an Schwefelion (S″) hat man die Gleichungen:

*) Diese Vernachlässigung wird von Bodländer durch eine empirische Regel begründet.

(SH') + (S'') = $^1/_2$ D'' und (S'') = 0,1 (OH') (SH') (aus der Hydrolyse des Schwefelnatriums nach Knox[121a]), sowie $(OH')^2/(CN') = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ (aus der Hydrolyse des Cyankaliums nach Shields).

Die Versuche von Lucas ergeben*):

$$\frac{(S'')(D'')^2}{(CN')^6} = 4{,}4 \cdot 10^{-9} \text{ und somit } L = 4{,}78 \cdot 10^{-53}$$

und die Löslichkeit des Schwefelsilbers

$$\sqrt[3]{2L} = 9{,}85 \cdot 10^{-18} \text{ Grammatom Silber pro Liter.}$$

Aus der EMK. der Kette Ag|0,1 mol Na_2S|N.E. = 0,880 ± 0,004 Volt fand Knox[121a]) $L = 3{,}9 \cdot 10^{-50}$ und $\sqrt[3]{2L} = 4{,}3 \cdot 10^{-17}$, letzteres in der Größenordnung gut mit dem vorigen Wert übereinstimmend.

Wegen dieser Kleinheit seiner Löslichkeit ist Schwefelsilber in Ammoniak und Thiosulfat nicht merklich löslich, da die Silberammoniak- und Thiosulfatkomplexe (siehe diese S. 726) von geringerer Beständigkeit sind, als die Silbercyankomplexe.

Schwefelsilber kommt in der Natur teils in regulären Kristallen als Argentit, teils in rhombischen als Akanthit vor. Das gefällte amorphe Schwefelsilber wird kristallinisch durch Erhitzen mit farblosem Schwefelammonium bei 150—200°.[122]) Durch Erhitzen von Silberacetat mit Rhodanammonium auf 180° erhielt Weinschenk[123]) Akanthit; durch Erhitzen von Silber mit Silbernitrat und schwefliger Säure bei 200° reguläre Kristalle von Schwefelsilber. Über die Beständigkeitsverhältnisse der beiden Formen läßt sich darnach noch nichts aussagen; doch ist durch kalorimetrische Untersuchung[123a]), sowie durch sprungweise Änderung der elektrischen Leitfähigkeit[123b]) festgestellt, daß der Umwandlungspunkt bei 175° liegt. — Schwefelsilber läßt sich mit Silber in allen Verhältnissen zusammenschmelzen zu homogenen Mischungen, die erstarrt Niello heißen.

Sulfosalze. Schwefelsilber verbindet sich mit vielen anderen Sulfiden; viele dieser Stoffe finden sich als Minerale in der Natur. Von Verbindungen des Silbers, Schwefels und Arsens sind bekannt: $12\,Ag_2S \cdot As_2S_3$, $5\,Ag_2S \cdot As_2S_3$, $3\,Ag_2S \cdot As_2S_3$ (Proustit), $2\,Ag_2S \cdot As_2S_3$, $Ag_2S \cdot As_2S_3$, $9\,Ag_2S \cdot 2As_2S_3 \cdot As_2S_5$ (Xanthoconit), $3\,Ag_2S \cdot As_2S_5$. Das Metasulfarsenit, $Ag_2S \cdot As_2S_3$, erhält man durch Fällung von Silbernitrat mit Natriumsulfarsenit als hellbraunen, bald schwarz werdenden Niederschlag oder durch Wirkung von Schwefelarsen auf Chlorsilber bei 170° als rötlichschwarze, kristallinische Masse. Dieser Stoff schmilzt nicht unzersetzt; er zerfällt beim Erhitzen in Proustit und Schwefelarsen. Pyrosulfarsenit, $2\,Ag_2S \cdot As_2S_3$, ist ebenfalls durch vorsichtiges Erhitzen von Chlorsilber mit Schwefelarsen zu erhalten als glänzend

*) Löslichkeit von Schwefelsilber in Cyankalium bei 25° nach Lucas.

KCN Normalität	CN' = KCN—3 D''	OH'	D''	S''	$K = \frac{(S'')(D'')^2}{(CN')^6}$
0,950	0,882	0,00325	0,0238	$3{,}87 \cdot 10^{-6}$	$4{,}64 \cdot 10^{-9}$
0,625	0,592	0,00267	0,0109	$1{,}47 \cdot 10^{-6}$	$4{,}06 \cdot 10^{-9}$
0,503	0,480	0,00240	0,0078	$9{,}31 \cdot 10^{-7}$	$4{,}60 \cdot 10^{-9}$

schwarze Masse oder durch vorsichtiges Erhitzen des Metasulfarsenits. Es ist auch unbeständig, indem es in der Hitze zerfällt in Schwefelarsen und Proustit. Dieser letztere Körper, das Orthosulfarsenit, entsteht beim Zusammenschmelzen der Komponenten; Proustit ist hexagonal, cochenillerot, diamantglänzend. Er scheint hylotropen Schmelzpunkt zu haben. Proustit kann auch auf nassem Weg erhalten werden durch Erhitzen des gefällten Metasalzes mit Natriumhydrocarbonat bei 250°. Die Verbindungen von 5 und 12 Verbindungsgewichten Schwefelsilber mit Schwefelarsen erhält man durch Zusammenschmelzen der Komponenten als eisengraue, bez. mattschwarze feinkristallinische Massen. Der Xanthoconit ist noch nicht künstlich dargestellt. Das Sulfarsenat des Silbers wird als schwarzer Niederschlag durch Fällen von Natriumsulfarsenat mit Silbernitrat erhalten. Es schmilzt bei Luftabschluß ohne Zersetzung und erstarrt zu einer grauen metallglänzenden Masse.[124]) Eine Untersuchung der Schmelzfläche sämtlicher Schwefel-Arsen-Silbergemische würde vielleicht noch eine Anzahl weiterer Verbindungen bekannt werden lassen und über die Beständigkeitsgrenzen derselben ein Urteil herbeiführen.

Von den entsprechenden Antimonverbindungen kennt man und sind dargestellt: $12 Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ (Polyargyrit), $5 Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ (Stephanit, Sprödglaserz), $3 Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ (Pyrargyrit), $Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ (Miargyrit), $3 Ag_2S \cdot Sb_2S_5$. Polyargyrit und Sprödglaserz entstehen durch Zusammenschmelzen von Schwefelsilber und Schwefelantimon als dunkeleisengraue, feinkristallinische Massen. Der Pyrargyrit (hexagonal, cochenillerot, metallglänzend) entsteht durch Zusammenschmelzen der Komponenten, sowie durch Wirkung von Schwefelantimon auf Chlorsilber beim Erhitzen. Ebenso erhält man bei Verwendung passender Mengen den Miargyrit als schwarze glänzende Masse. Das Silbersulfantimonat ist nur amorph als Niederschlag bekannt, erhalten durch Fällung von Silbernitrat mit Natriumsulfantimonat. Beim Erhitzen verliert es Schwefel und geht in Pyrargyrit über.[124])

$Ag_2S \cdot Bi_2S_3$, Silberwismutglanz, erhält man durch Vermischen von $K_2S \cdot Bi_2S_3$ mit ammoniakalischer Silbernitratlösung als schwarzgraues Pulver, welches ohne Zersetzung schmilzt und grauweiß kristallinisch erstarrt. — Ferner finden sich in der Natur Verbindungen von Schwefelsilber mit Schwefelkupfer und von diesen beiden mit Schwefelarsen und -antimon (Polybasit), welche noch nicht synthetisch dargestellt sind. Mit Schwefelblei bildet Schwefelsilber isomorphe Mischungen.

Konzentrierte Lösungen von Schwefelalkalien verwandeln gefälltes Schwefelsilber in unbeständige rote kristallinische, lichtempfindliche Doppelsalze von den Zusammensetzungen[125]): $4 Ag_2S \cdot K_2S \cdot 2 H_2O$ und $3 Ag_2S \cdot Na_2S \cdot 2 H_2O$.

Silbernitrid, Silberazid, AgN_3.[126]) Durch Versetzen von Stickstoffwasserstoffsäure mit Silbernitrat erhält man weiße Nadeln der angegebenen Zusammensetzung, das Silbersalz der Stickstoffwasserstoffsäure. Man erhält es auch durch Wirkung von Silbernitritlösung auf Hydrazinsulfatlösung:

$$H_2N \cdot NH_2 + NO_2Ag = H_2N \cdot N \cdot NOAg + H_2O = AgN_3 + 2 H_2O.$$

Silbernitrid kann aus wäßrigem Ammoniak umkristallisiert werden. Die Kristalle schmelzen bei 250°. Sie explodieren beim Zerbrechen und durch Einwirkung grünen Lichtes sehr heftig.

Aus einer konzentrierten Lösung von Silberoxyd in Ammoniak erhält man durch Erhitzen oder Zusatz von Alkohol einen explosiven Stoff, Berthollets Knallsilber, in Form von kleinen, schwarzen, glänzenden Kristallen, die

durch Reibung explodieren. In Cyankalium sind sie löslich. Ihre Zusammensetzung ist zweifelhaft[127]), vielleicht NAg_3 oder $NAgH_2$.

Silberphosphid. In geschmolzenem Silber lassen sich durch Eintragen von weißem Phosphor reichliche Mengen davon auflösen. Beim Erstarren dieser Lösungen kristallisieren anscheinend feste Lösungen von Silber und Phosphor als weiße, körnige, kristalline, schneidbare Massen aus, welche bis 20 Proz. Phosphor enthalten, aber an Phosphor ärmer sind, als die damit koexistenten flüssigen Lösungen, da bei der Erstarrung ein Teil des gelösten Phosphors als Gas entweicht, wodurch die Erscheinung des Spratzens der erstarrenden Phosphor-Silberlösung hervorgerufen wird. Bei Temperaturen unterhalb der hellen Rotglut ist ein Diphosphid des Silbers, AgP_2, stabil. Es ist eine graue zerbrechliche, kristalline Masse, die aus Phosphordampf und Silber bei 400° gewonnen werden kann. Dissoziationsdrucke dieser Verbindung hat Granger[128]) zwischen 400° und 600° gemessen und dafür folgende Werte gefunden:

390° C	58,6 mm Hg	520° C	172,9 mm Hg
400	59,0	605	214,0
450	109,1	610	214,5

Die zu diesen Gleichgewichten gehörige dritte Phase ist entweder ein niedriges Phosphid (AgP) oder feste Lösung von Silber und Phosphor.

Silberacetylid, Ag_2C_2. Durch Versetzen von ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat mit überschüssigem Acetylenwasser oder durch Fällung von acetylendicarbonsaurem Natrium mit der berechneten Menge heißer Silbernitratlösung erhält man unter Kohlensäureentwickelung Acetylensilber, Ag_2C_2, als gelben, graustichigen Niederschlag, der sich am Lichte rasch schwärzt. Nach dem Trocknen ist er völlig wasserfrei und explodiert beim Erhitzen. In Ammoniak ist dieses Silbersalz des Acetylens unlöslich(?), dagegen löst es sich in Cyankalium unter Acetylenentwickelung: $C_2Ag_2 + 4\,KCN + 2\,H_2O = 2\,(Ag(CN)_2K) + 2\,KOH + C_2H_2$. Salzsäure entwickelt Acetylen, Salpetersäure zerstört die Verbindung vollständig. Durch Wasser wird das Silberacetylid hydrolysiert, so daß es durch Waschen mit Wasser silberoxydhaltig wird. Durch Schütteln von Silberacetylid mit Chlornatriumlösung entsteht, ebenfalls durch Hydrolyse, stark alkalische Reaktion.[128a]) Die Fällungswärme beträgt nach Berthelot: C_2H_2 (gel.) $+ 2\,Ag(NH_3)_2NO_3$ (gel.) $= C_2Ag_2$ (gef.) $+ 2\,NH_4NO_3$ (gel.) $+ 2\,NH_3$ (gel.) $+ 15550$ cal, darnach die Bildungswärme:

$$2\,C + 2\,Ag = C_2Ag_2 - 87\,150 \text{ cal.}$$

Das Silberacetylid verbindet sich mit den Salzen des Silbers leicht zu Doppelsalzen, welche als Niederschläge auftreten, wenn Acetylen in die, allenfalls ammoniakalischen, Lösungen der Silbersalze eingeleitet wird und letztere im Überschuß vorhanden sind. So erhält man: $C_2Ag_2 \cdot AgCl$ (weiß) — $2\,C_2Ag_2 \cdot AgCl$ (gelb) — $C_2Ag_2 \cdot AgJ$ (grün) — $C_2Ag_2 \cdot Ag_2SO_4$ (weiß) — $2\,C_2Ag_2 \cdot Ag_2SO_4$ — $C_2Ag_2 \cdot AgNO_3$ (weiß). Diese Verbindungen explodieren sämtlich mit mehr oder weniger Heftigkeit beim Erhitzen. Ihre thermochemische Charakteristik ist von Berthelot und Delépine ausführlich gegeben worden.[129])

Sauerstoffsalze des Silbers.

Silberperchlorat, $AgClO_4$. Durch Lösen von Silberoxyd in Überchlorsäure oder durch Vermischen von Bariumperchlorat mit schwefelsaurem Silber. Das Salz ist an der Luft zerfließlich, die Lösung bräunt sich am

Licht. Das Salz schmilzt bei 486° (Carnelley); bei etwas höherer Temperatur zersetzt es sich. Das molare Leitvermögen Λ bei den Konzentrationen c bei 25° in reziproken Ohm beträgt nach Löb und Nernst[130]):

c	0,025	0,015	0,007	0,003	0,0015	0,0008 Mol/l
Λ	118,6	121,8	124,0	126,4	127,7	128,3

Silberchlorat, $AgClO_3$, entsteht durch Lösen von Silberoxyd in Chlorsäure, oder durch Einleiten von Chlor in Wasser, das Silberoxyd suspendiert enthält. Dabei entsteht zuerst AgClO, das sich beim Erwärmen in Chlorsilber und lösliches Silberchlorat zersetzt. Tetragonal. Schmilzt bei 230°, zersetzt sich bei 270° in Chlorsilber und Sauerstoff. Löslich in 5 Teilen kaltem Wasser.[131]) Das molare Leitvermögen Λ bei den Konzentrationen c bei 25° in reziproken Ohm beträgt nach Löb und Nernst[130]):

c	0,025	0,015	0,007	0,003	0,0015	0,0008 Mol/l
Λ	111,7	117,9	120,1	123,1	124,0	124,3

Aus der Auflösung von Silberchlorat in Ammoniak kristallisieren prismatische Kristalle von $Ag(NH_3)_2ClO_3$ die bei 100° schmelzen.

Silberchlorit, $AgClO_2$. Durch Fällen von Silbernitrat mit $KClO_2$. Der abfiltrierte und in heißem Wasser gelöste Niederschlag kristallisiert beim Erkalten in gelben Schuppen, die bei 105° verpuffen.

Silberhypochlorit, AgClO. Durch Schütteln von Chlorwasser mit Silberoxyd. Ist Chlor im Überschuß, so bildet sich unterchlorige Säure neben Chlorsilber. Bei überschüssigem Silberoxyd wirkt die unterchlorige Säure auf dieses und bildet das Silberhypochlorit. Die Lösung ist sehr unbeständig. Sie zersetzt sich alsbald in Chlorsilber und Silberchlorat.

Silberperbromat, $AgBrO_4$. Durch Fällen von Silbernitrat mit Kaliumperbromat. In kaltem Wasser wenig löslicher Niederschlag.

Silberbromat, $AgBrO_3$. Durch Fällen von Silbernitrat mit Kaliumbromat. Tetragonal. Bei 20° lösen sich $6{,}7 \cdot 10^{-3}$ Mole pro Liter[47]), davon sind 94,3 Proz. dissoziiert. Es zersetzt sich einige Grade oberhalb seines Schmelzpunktes. Bei Ausschluß organischer Substanz lichtbeständig. — Beim Verdunsten einer warm gesättigten Lösung von Silberbromat in Ammoniak hinterbleiben farblose Säulen von $Ag(NH_3)_2BrO_3$.

Silberperjodate. Durch Fällung von Silbernitrat mit einer Lösung von Natriumperjodat, $Na_4J_2O_9$, in Salpetersäure. Der Niederschlag wird mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen und aus warmer verdünnter Salpetersäure umkristallisiert. Glänzende strohgelbe hexagonale Kristalle von der Zusammensetzung $2\,Ag_2O \cdot J_2O_7 \cdot 3\,H_2O$. Bei 100° verliert die Substanz Wasser und geht über in $2\,Ag_2O \cdot J_2O_7 \cdot H_2O$. Dunkelrotes kristallinisches Pulver. Durch längeres Kochen von $2\,Ag_2O \cdot J_2O_7 \cdot 3\,H_2O$ mit Wasser geht es über in $3\,Ag_2O \cdot J_2O_7$ oder in $5\,Ag_2O \cdot J_2O_7$; letzterer Stoff ist auch durch Einwirkung von Silbernitrat auf $2\,Ag_2O \cdot J_2O_7 \cdot 3\,H_2O$ in der Kälte erhältlich. Schwarzes kristallinisches Pulver. — Durch Abdampfen von $2\,Ag_2O \cdot J_2O_7 \cdot 3\,H_2O$ mit Salpetersäure erhält man $Ag_2O \cdot J_2O_7$ als pomeranzengelbe Kristalle, die unter Wasser das vorige Hydrat zurückliefern. — Durch Behandeln von $2\,Ag_2O \cdot J_2O_7 \cdot 3\,H_2O$ mit Ammoniak erhält man $4\,Ag_2O \cdot J_2O_7$ als schwarzes Pulver.[132])

Das gelbe Salz $2\,Ag_2O \cdot J_2O_7 \cdot 3\,H_2O$ wird auch durch Versetzen einer salpetersauren Lösung von $Na_2H_3JO_6$ mit Silbernitrat bei gewöhnlicher Tem-

peratur erhalten. Durch Einwirkung bei 100⁰ erhält man statt dessen $3Ag_2O \cdot J_2O_7$ als schwarzen Niederschlag.[133]

Silberjodat, $AgJO_3$. Durch Fällen von Silbersulfat mit Kaliumjodat KJO_3. Der weiße Niederschlag kristallisiert aus der Lösung in Ammoniak in rektangulären Säulen. Löslichkeit (18⁰) $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ (Kohlrausch[152]), (25⁰) $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ (Noyes und Kohr[115]), (20⁰) $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ (Böttger[47]), (35⁰) $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l H_2O (Haehnel s. Nachtrag S. 850).

Silbercyanat, AgCNO. Durch Fällung von Kaliumcyanat, KCNO, mit Silbernitrat als weißes Pulver, oder aus Harnstoff beim Abdampfen mit Silbernitrat. Beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt. Salzsäure und Schwefelwasserstoff geben Chlor- bez. Schwefelsilber und Cyansäure HCNO. Es löst sich in Ammoniak.[134]

Es absorbiert Brom, wobei eine dunkelgelbe kristallinische Masse von der Zusammensetzung AgCNOBr entsteht, welche bei gewöhnlicher Temperatur einen Dissoziationsdruck von etwa 10 mm Hg besitzt. Durch Wasser wird die Substanz zersetzt zu Bromsilber unter Entwicklung von Brom, Stickstoff und Kohlensäure. Wahrscheinlich existiert noch eine weitere Verbindung, welche mehr Brom enthält als die andere und bei höheren Bromdrucken beständig ist.[134a]

Silbercyanurat. 1. $Ag_2H(C_3N_3O_3)$. Durch Fällen von Cyanursäure mit Silberacetat als mikroskopische durchsichtige Rhomboeder. 2. $Ag_3(C_3N_3O_3)$. Durch Fällen von Cyanursäure mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung. Weißer Niederschlag.[135]

Silbersulfat, Ag_2SO_4, entsteht durch Auflösen von Silber in Schwefelsäure oder durch Abrauchen von Silbernitrat mit Schwefelsäure oder durch Eingießen von Silbernitratlösung in verdünnte kochende Schwefelsäure.[136] Kleine weiße rhombische Kristalle, isomorph mit Natriumsulfat (Mitscherlich); es schmilzt in dunkler Rotglut. Spez. Gewicht: 5,45.[139a] Löslichkeit in Wasser bei 17⁰ $2{,}48 \cdot 10^{-2}$[138], bei 25⁰ $2{,}57 \cdot 10^{-2}$[137], bei 100⁰: $4{,}68 \cdot 10^{-2}$ Mol/l oder 1 Tl Ag_2SO_4 in 68,58 Tln. Wasser. Die Löslichkeit wird durch Zusatz von Schwefelsäure etwas erhöht, vielleicht durch schwache Komplexbildung oder wahrscheinlicher durch Bildung von HSO_4'-Ion aus seinem SO_4''; dem entspricht die Existenz saurer Sulfate auch in festem Zustande (s. unten). Durch Kaliumsulfat wird die Löslichkeit der Massenwirkung entsprechend herabgesetzt (Drucker). Die Bildungswärme aus Ag_2O und SO_3 beträgt 58 140 cal; die Lösungswärme: —4480 cal (Thomsen[68]). — Aus der Lösung des Salzes in Schwefelsäure kristallisieren je nach deren Konzentration saure Salze: 1. $Ag_2O \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O (= AgHSO_4)$ schwach gelbliche Prismen; 2. $2\,Ag_2O \cdot 5\,SO_3 \cdot 5H_2O$ dünne perlglänzende Blättchen; 3. $Ag_2O \cdot 4\,SO_3 \cdot 5\,H_2O$ farblose flache Prismen.[139] Durch Wasser wird saures Silbersulfat wieder in normales Salz und Schwefelsäure zerlegt, was Richards und Jones[139a] zur Reindarstellung von Silbersulfat für Atomgewichtsbestimmungen benutzt haben. — Wird Silbersulfat in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffs geschmolzen, so wird es unter Austreibung von Schwefelsäure vollständig in Silberchlorid übergeführt. Die Reaktion $Ag_2SO_4 + HCl\,(Gas) = 2\,AgCl + H_2SO_4$, die nach den thermochemischen Daten in hohem Grade exotherm ist, scheint also auch mit einem erheblichen Abfall der freien Energie zu verlaufen.[139a] — Ein Gemisch von Silbersulfat mit Silbersulfid schmilzt schon unterhalb 400⁰, weit unterhalb der Schmelzpunkte der einzelnen Salze zu einer tief dunkelbraun gefärbten Masse zusammen, die sich unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Die Reaktion hört erst auf, wenn aus äquivalenten Mengen

von Sulfat und Sulfid metallisches Silber entstanden ist; sie geht also nach der Gleichung $Ag_2SO_4 + Ag_2S = 4\,Ag + 2\,SO_2$ vor sich. Der Dissoziationsdruck des Schwefeldioxyds beträgt schon unterhalb 400° weit über eine Atmosphäre und wächst mit der Temperatur.[139b]) Die Umsetzung des Silbersulfats mit Ferrosulfat in wäßriger Lösung führt nach Pissarjewski[89]) zu einem Gleichgewicht, das bei 25° nach 168 Sunden erreicht wird mit der Konstante $\frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot})(Ag^{\cdot})} = 126$ (s. Nachtrag). Aus der warm gesättigten Lösung von Silbersulfat in Ammoniak kristallisieren wasserhelle quadratische Kristalle[140]) der Zusammensetzung $Ag_2SO_4 \cdot 4\,NH_3 = (Ag \cdot 2\,NH_3)^{\cdot}{}_2SO_4''$. Durch Absorption von Ammoniak durch trockenes Silbersulfat entsteht $Ag_2SO_4 \cdot 2\,NH_3$.[141])

Silberdithionat, $Ag_2S_2O_6 \cdot 2\,H_2O$. Durch Lösen von Silbercarbonat in Dithionsäure. Rhombische, luftbeständige Kristalle, löslich in 2 Teilen Wasser von 16°, schwärzt sich am Licht.

Silbersulfit, Ag_2SO_3, entsteht durch Fällen von Silbernitrat mit der hinreichenden Menge schwefliger Säure oder Natriumsulfit. Überschüssige schweflige Säure zersetzt es in Silber und Silbersulfat, überschüssiges Sulfit löst den Niederschlag auf. Weiß, in Wasser wenig löslich, lichtempfindlich, wird purpurfarbig, zuletzt schwarz. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich: $2\,Ag_2SO_3 = 2\,Ag + Ag_2SO_4 + SO_2$. Bestimmung der Gleichgewichtslage dieser Reaktion würde das Potential des Zerfalles des Sulfitions in Sulfation und Schwefeldioxyd bekannt machen (vergl. Silbernitrit). — Aus der Lösung des Salzes in Sulfiten kristallisieren Doppelsalze: $Ag_2SO_3 \cdot Na_2SO_3 \cdot 4\,H_2O$; $Ag_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3$; $Ag_2SO_3 \cdot 8\,(NH_4)_2SO_3 \cdot 12\,H_2O$.[142, 145])

Silberthiosulfat, $Ag_2S_2O_3$. Durch Fällung von Natriumthiosulfat mit Silbernitrat. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst in Ammoniak, filtriert von etwa ungelöstem Schwefelsilber und fällt die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure. Weißes, süß schmeckendes Pulver, das sich mit Wasser allmählich in Schwefelsilber und Schwefelsäure zersetzt. Es ist löslich in Thiosulfaten, wobei Silberthiosulfatkomplexe entstehen. Aus diesen Lösungen kristallisieren eine Reihe von Doppelsalzen: $Ag_2S_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$, durch Sättigen einer konzentrierten Lösung von Thiosulfat mit Chlorsilber und Fällen mit Alkohol. Seideglänzende, büschelförmig vereinigte Blättchen; leicht löslich in Wasser.[143]) Es leitet als Salz einer dreibasischen Säure[144]), da die Lösung das Anion $Ag(S_2O_3)_2'''$ enthält. — $Ag_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$, durch Lösen von Chlorsilber in Thiosulfat und kristallisieren. Kleine, harte, süße sechsseitige Säulen, wenig löslich in Wasser. — $Ag_2S_2O_3 \cdot 3\,K_2S_2O_3 \cdot 2\,H_2O$, entsteht beim Eintragen von Chlorsilber in kalte, konzentrierte Lösung von Kaliumthiosulfat. — $3\,Ag_2S_2O_3 \cdot 5\,K_2S_2O_3$, durch Zusatz von Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion zu einer kochenden Lösung von Silbernitrat in Natriumthiosulfat. Kristallisiert beim Abkühlen des Filtrats in prismatischen Nadeln.[145]) — $Ag_2S_2O_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_3$, durch Fällen von in Ammoniumthiosulfat gelöstem Chlorsilber mit Alkohol. Sechsseitige Säulen; durchdringend süß. Die Schwerlöslichkeit des Na-Salz-ärmsten Doppelsalzes ist für die Praxis der photographischen Fixage wichtig. Um seine Bildung zu vermeiden, verwendet man konzentrierte $Na_2S_2O_3$-Lösungen.

Natriumthiosulfatlösung löst auf 3 Mole $Na_2S_2O_3$ 2 Mole AgCl auf; weiterer Zusatz von Chlorsilber verursacht Abscheidung des Doppelsalzes mit 1 Mol Natriumthiosulfat, wobei sich ein Gleichgewicht mit zwei Bodenkörpern entwickelt nach der Gleichung[87a]):

$$2(AgS_2O_3Na)_2Na_2S_2O_3 + 2AgCl\,(\text{fest}) = 3(AgS_2O_3Na)_2\,(\text{fest}) + 2NaCl.$$

Silbernitrat, $AgNO_3$, entsteht durch Lösen von Silber in Salpetersäure beim Erwärmen unter Entwickelung von Stickoxyd und Kristallisieren der Lösung. Desgleichen durch Lösen von Silberoxyd, Silbersulfid, Silbercarbonat in Salpetersäure. Silbernitrat bildet farblose rhombische Kristalle, die nicht hygroskopisch sind. Bei 159,8° tritt eine Änderung der Kristallform von rhombisch nach hexagonal-rhomboedrisch ein.[146]) Dieselbe ist von sehr geringer Wärmebindung begleitet, so daß dadurch nur ein sehr geringer Knick in der Löslichkeitslinie bewirkt wird. Bei Abwesenheit von reduzierender organischer Substanz ist Silbernitrat weder in festem noch gelöstem Zustande lichtempfindlich. Es schmeckt bitter metallisch, ätzt die Haut, färbt sie schwarz, wirkt antiseptisch. Schmilzt bei 208,6°. Spez. Gewicht 4,3554 (Karsten), 4,328 (Schröder).

Löslichkeit von Silbernitrat in Wasser.

Temp.	Bodenkörper	g anhydr. Salz in 100 g Wasser	Temp.	Bodenkörper	g anhydr. Salz in 100 g Wasser
−5,6°	Eis	52	70°	$AgNO_3$ rhomb.	550
−7,3	Eis + $AgNO_3$ rhomb.	89,0	80	"	650
			90	"	760
0	$AgNO_3$ rhomb.	115	100	"	910
10	"	160	110	"	1110
20	"	215	125	"	1622
30	"	270	133	"	1941
40	"	335	159,8	$AgNO_3$ rhomb. + $AgNO_3$ rhomboedr.	
50	"	400			
60	"	470	208,6	Schmelzpunkt	

Diese Tabelle enthält die Bestimmungen von Rudorff[147]), Middelberg[148]) Kremers[149]), Tilden und Shenstone[150]), Étard[151]) und Hissink[146]) nach der kritischen Zusammenstellung von Meyerhoffer[152]).

Beim Schmelzpunkt ist die Löslichkeit unendlich geworden, d. h. geschmolzenes Silbernitrat und Wasser mischen sich in allen Verhältnissen. Die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen des Silbernitrats hat ein Maximum, indem der Dampfdruck an beiden Enden der Löslichkeitslinie, dem Kryohydrat und dem geschmolzenen wasserfreien Salz, sich der Null annähert. Das Dampfdruckmaximum befindet sich bei 167° mit 1015 mm Hg. Dieses Verhalten bringt mit, daß es zwei gesättigte Lösungen von Silbernitrat gibt, welche bei Atmosphärendruck sieden, der erste Siedepunkt liegt bei 131°, der zweite bei 191°. Dazwischen verläuft die Dampfdruckkurve wie folgt[153]):

t	p	t	p
133°	760 mm	170	1010 mm
135	800	185	900
150	960	191	760
160	1000		

Wird etwa die Lösung mit dem zweiten Siedepunkt abgekühlt, so steigt der Dampfdruck, während Salz auskristallisiert. In diesem Gebiet ist die („letzte") Lösungswärme positiv; sie geht durch Null beim Dampfdruckmaximum und wird bei tieferen Temperaturen negativ. Bei gewöhnlicher Temperatur beträgt die Lösungswärme —5540 cal (Thomsen). Die vollständige Tensionslinie des Silbernitrats zeigt Fig. 8 nach Meyerhoffer.

Erklärung der Fig. 8.

Kurve	Tension von:
AC	Eis
BmD . . .	Lösung gesättigt an $AgNO_3$ rhomb.
DEnF . .	Lösung gesättigt an $AgNO_3$ rhomboedr.
GH . . .	$AgNO_3$ rhomb.
HF	$AgNO_3$ rhomboedr.
FJ	$AgNO_3$ flüssig
HoD . . .	$AgNO_3$ rhomb. + rhomboedr. nebst H_2O im Dampf.

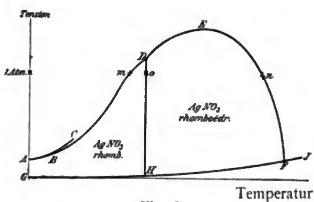


Fig. 8.

Die Löslichkeit des Silbernitrats in Alkohol verschiedener Konzentration bei 150° beträgt nach Eder[154]):

100 Tle. Weingeist von	95	80	70	60	50	40	30	20	10	Vol.-%
lösen Silbernitrat:	3,8	10,3	22,1	30,5	35,8	56,4	73,7	107	158	Tle.

Die molare elektrolytische Leitfähigkeit des Silbernitrats beträgt nach:

Kohlrausch[155]) Mol/l	$\Lambda_{18°}$	Löb und Nernst[130]) Mol/l	$\Lambda_{25°}$
7	30,2	0,1	109,3
5	37,8	0,05	116,1
2	55,8	0,025	120,4
1	67,8	0,015	123,3
0,5	77,8	0,007	127,0
0,1	94,7	0,003	128,9
0,05	100,1	0,0015	130,5
0,01	108,7	0,0008	131,7
0,005	111,0		
0,001	114,0		
0,0005	114,5		
0,0001	115,5		

Berechnet man nach der Formel von Rudolphi-van't Hoff[156]) aus den Leitfähigkeiten die Werte

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_x}\right)^3}{\left(1-\frac{\lambda_v}{\lambda_x}\right)^2 v}=k,$$

so erhält man eine gute Konstanz mit dem Zahlenwert $k=1{,}11$ bei 25°.

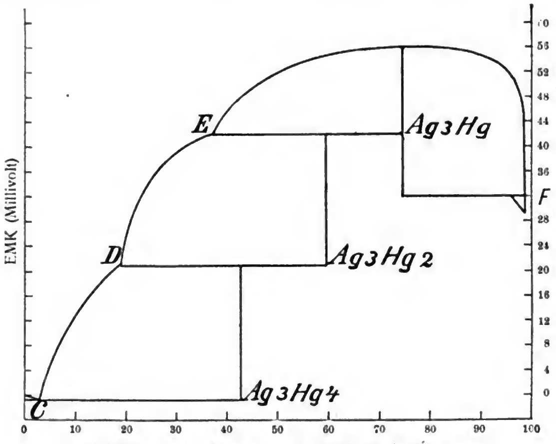
Um aus der Leitfähigkeit bei 18° diejenige bei anderer Temperatur zu berechnen, kann man sich nach F. Kohlrausch[156a]) der folgenden Formel bedienen:

$$\lambda_t = \lambda_{18}\ 1 + 0{,}0216\,(t - 18) + 0{,}000067\,(t - 18)^2].$$

Bildungswärme des Silbernitrats nach Thomsen[68]):

$$Ag_2O + 2HNO_3\ aq = 2AgNO_3 + H_2O + 10881\ \text{cal}$$
$$Ag + N + O_3 \quad = AgNO_3 + 28740\ \text{cal.}$$

Chemisches Verhalten: Verpufft auf glühender Kohle; Wasserstoff reduziert nur sehr träge, Ozon fällt blauschwarzes Silberperoxyd[157]), Chlor gibt Chlorsilber und Silberchlorat, Schwefel beim Kochen Schwefelsilber, Selen gibt Selensilber, Ag_2Se, und selenigsaures Silber, Ag_2SeO_3.[158]) Phosphor und phosphorige Säure reduzieren zu Silber unter Übergang in Phosphorsäure. Phosphorwasserstoff gibt in erster Reaktionsstufe einen unbeständigen gelben



Mol-Proz. Ag im Amalgam und $AgNO_3$ in der Lösung.

Fig. 9.

Stoff: $PAg_3 \cdot 3AgNO_3$, der sich bald schwärzt unter Abscheidung von Silber. Ähnlich verläuft die Reaktion mit Arsenwasserstoff: $6AgNO_3 + 2AsH_3 = 2(AsAg_3 \cdot 3AgNO_3) + 6HNO_3$. Der gelbe Niederschlag zerfällt darauf nach: $AsAg_3 \cdot 3AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + H_3AsO_3 + 3HNO_3$.[159]) Antimonwasserstoff ruft einen schwarzen Niederschlag hervor, der entsprechend zusammengesetzt ist: $SbAg_3 \cdot 3AgNO_3$ und auch wie die Arsenverbindung unter Silberabscheidung zerfällt.

Wenn man Silbernitratlösung mit Quecksilber schüttelt, geht dies in Lösung, während Silberamalgam und kristallisierte Silber-Quecksilberverbindungen (Arbor Dianae) entstehen. Die hierbei auftretenden Gleich-

gewichte sind von Reinders[159a]) elektrometrisch untersucht worden durch Messung der EMK. von Ketten: Silber-Amalgam | Lösung von $HgNO_3 + AgNO_3$ | Lösung von $HgNO_3$ | Hg. Die Amalgame werden hergestellt durch Schütteln von Quecksilber oder Silberpulver mit den Lösungen der entsprechenden Salze. Es ergibt sich, daß drei kristallisierte Verbindungen von Silber und Quecksilber bestehen. Folgendes sind die Zusammensetzungen der Phasen bei den vollständigen Gleichgewichten (die Buchstaben beziehen sich auf die Figur 9):

C: flüssiges Amalgam mit 0,076 Mol-Proz. Ag, feste Verbindung Ag_3Hg_4, Lösung mit 2,5 Mol-Proz. $AgNO_3$,

D: Ag_3Hg_4, Ag_3Hg_2, Lösung mit 18 Mol-Proz. $AgNO_3$,

E: Ag_3Hg_2, Ag_3Hg, Lösung mit 40 Mol-Proz. $AgNO_3$,

F: Ag_3Hg, feste Silberlegierung mit etwa 2 Mol-Proz. Hg, Lösung mit (praktisch) 100 Mol-Proz. $AgNO_3$.

Die totale Konzentration der Silber-Quecksilbernitratlösungen war in den Versuchen 0,3494 Mole im Liter. Der Kurvenzug der Figur 9 veranschaulicht den Gang des Potentials Amalgam | koexistierende Lösung, gemessen gegen Mercuronitrat | Quecksilber. Das Potential sinkt auf ein Minimum bei der Koexistenz von Ag_3Hg mit einer Lösung, die etwa 75 Mol-Proz. $AgNO_3$ enthält. Denn für den Elektrodenvorgang $3Ag^{\cdot} + Hg^{\cdot} = Ag_3Hg + 4F$ erhalten wir den Potentialsprung: $\pi = \varepsilon_0 - \frac{RT}{4F} \ln C_{Ag^{\cdot}}{}^3 C_{Hg^{\cdot}}$. Für $C_{Ag^{\cdot}} + C_{Hg^{\cdot}} =$ Konstans wird der Logarithmus ein Maximum, wenn $C_{Ag^{\cdot}} / C_{Hg^{\cdot}} = 3$. ($\varepsilon_0$ ist das elektrolytische Potential der Verbindung Ag_3Hg).

Verbindungen des Silbernitrats: Durch Lösen der Haloide des Silbers in heißer Salpetersäure erhält man Kristalle der Zusammensetzung: $AgNO_3 \cdot AgCl$ farblose, glänzende Prismen, die bei 160° schmelzen, $AgNO_3 \cdot AgBr$ — kristallinische gelbliche Masse, schmilzt bei 182°, $AgNO_3 \cdot AgJ$ — erst gelbes Öl, dann kristallinische Masse, Schmelzpunkt 94°. $2AgNO_3 \cdot AgJ$ — farblose Nadeln, Schmelzpunkt 105°. — $2AgNO_3 \cdot AgCN$, weiße, glänzende Kristallnadeln, welche beim Erhitzen schmelzen und sich sodann explosionsartig zersetzen. — $2AgNO_3 \cdot AgSCN$, nadelförmige, durchsichtige, luftbeständige Kristalle. — In den Lösungen der Haloide des Silbers in Silbernitratlösung existieren nach Hellwig[67]), wie die Elektrolyse und die Siedepunktserhöhung zeigt, komplexe Kationen der Form: $Ag_2Br^{\cdot}$, $Ag_2J^{\cdot}$, $Ag_3J^{\cdot\cdot}$, $Ag_3CN^{\cdot\cdot}$. In 3fach normaler Silbernitratlösung besteht Sättigung bei 25° mit einem Gehalt an Haloiden in Millimolen pro Liter wie folgt:

AgJ	AgCN	AgCl	AgSCN	AgBr
9,4	9,1	5,6	2,6	2,13

$AgNO_3 \cdot Ag_2S$ fällt als gelbgrüner Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in konzentrierte Silbernitratlösung. — Aus der Lösung von Silbernitrat in Ammoniak erhält man glänzende rhombische Prismen von $AgNO_3 \cdot 2NH_3$. Diese scheinen sich mit $AgNO_3$ isomorph zu mischen.[160])

Silbernitrat bildet mit Lithium- und Natriumnitrat[146]) isomorphe Mischungen, mit Kalium-[161]) und Thalliumnitrat[162]) Doppelsalze. Die Existenzgebiete der beiden letzten sind einander sehr ähnlich und im System $AgNO_3$ — $(K, Tl)NO_3$ sehr klein. Nebenstehende Figur 10 enthält die Erstarrungskurve der Kaliumnitrat-Silbernitratgemische nach Ussow[163]). AD ist die Schmelzkurve des Silbernitrats unter der KNO_3-$AgNO_3$-Schmelze. Sie hat bei G (Tempe-

ratur 160°) einen schwachen Knick, entsprechend der dort eintretenden Umwandlung des hexagonalen in rhombisches Silbernitrat. DE ist die Schmelzkurve des Doppelsalzes $AgNO_3$ KNO_3. Es koexistiert mit Schmelzen zwischen 37,7 und 46 Mol-Proz. KNO_3. Es hat keinen hylotropen Schmelzpunkt. EC ist die Schmelzkurve des Kaliumnitrats. Der Punkt E ist ein Umwandlungspunkt, D ein eutektischer. Beginnt die Erstarrung in einem Punkte der Kurve EC, so bewegt sie sich auf den Punkt E zu, wo sie verweilt, bis alles aus-

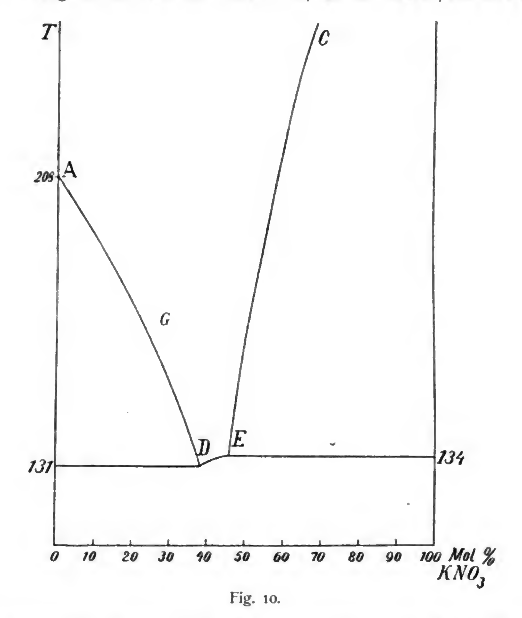
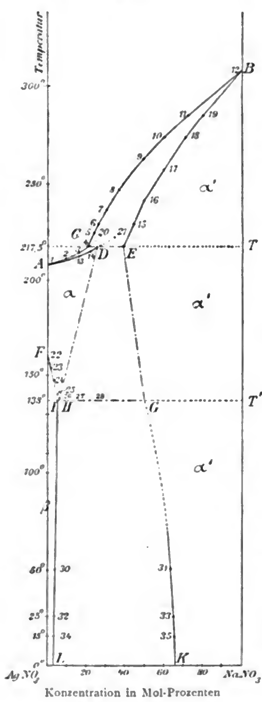


Fig. 10.

gefallene Kaliumnitrat sich in Doppelsalz umgewandelt hat, worauf sich die Erstarrung fortsetzt längs ED. Daselbst tritt Silbernitrat auf und die Schmelze erstarrt eutektisch.

Mit Natriumnitrat gibt Silbernitrat zwei Reihen von Mischkristallen. Diejenige Reihe mit der überwiegenden Menge Silbernitrat besitzt zwischen 160° und 138° eine Umwandlung von hexagonal bei höheren Temperaturen nach rhombisch bei tieferen. Die Reihe mit überwiegender Menge Natriumnitrat ist bei allen Temperaturen bis zu ihren Schmelzpunkten rhomboedrisch. Man hat also zwischen dreierlei Mischkristallen zu unterscheiden: α und β mit viel Silbernitrat und Umwandlung zwischen 160—138°, α' mit wenig Silbernitrat. Ihre gegenseitigen Existenzgrenzen veranschaulicht Figur 11 nach Hissink[116]).

Aus Schmelzen mit 0 bis 19,5 Mol-Proz. $NaNO_3$ scheiden sich Mischkristalle α ab mit 0 bis 20 Mol-Proz. $NaNO_3$ und aus Schmelzen mit 19,5 bis 100 Mol-Proz. $NaNO_3$ Mischkristalle α' mit 38 bis 100 Mol-Proz. $NaNO_3$. Erstere sind glänzende Blättchen, welche dem Silbernitrat gleichen, letztere flockige Kristalle, dem Natriumnitrat ähnlich. Die Anfangspunkte der Erstarrung der Schmelzen stellt die gebrochene Kurve ACB dar. Die Endpunkte der Erstarrung geben die Kurven AD und BE. Je zwei Punkte der Kurven ACB und AD oder EB, die auf der gleichen Horizontalen liegen, geben die Schmelzen und Mischkristalle an, die bei den betreffenden Temperaturen im Gleichgewicht stehen. Schmelzen der Zusammensetzung D bis E (nämlich zwischen 26 und 38 Mol-Prozent $NaNO_3$) erstarren bei 217,5° zu einem Konglomerat von Mischkristallen D und E (die wechselseitig gesättigten Lösungen von $AgNO_3$ und $NaNO_3$). Es liegt hier ein Beispiel vor für den Roozeboomschen Typus IV der Mischkristalle (die Mischungsreihe hat im festen Zustande eine Lücke, die Erstarrungskurve einen Umwandlungspunkt [2])).



Konzentration in Mol-Prozenten

Fig. 11.

Die Mischkristalle α erleiden bei Abkühlung eine Umwandlung in Mischkristalle β, und zwar stellen die Kurven FI und FH, welche vom Umwandlungspunkt F des Silbernitrats ausgehen (160°), die miteinander im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle α und β im Umwandlungsgebiet 160° bis 138° vor. Der Punkt H entspricht 4,5 Mol-Proz. $NaNO_3$. Bei höherem Natriumnitratgehalt existieren bei 138° Konglomerate von α- und α'-Kristallen, von denen die ersteren sämtlich 4,5 Mol-Proz. $NaNO_3$ enthalten und daher auch sämtlich bei 138° sich in die β-Form verwandeln. Von H nach D geht die Grenze der Mischkristalle α. Die Mischbarkeit nimmt also mit steigender Temperatur zu. Die Mischbarkeitsgrenze der α'-Kristalle schätzt Hissink bei 138° auf 50 Mol-Proz. $NaNO_3$. Die Umwandlung $\alpha - \beta$ gehört zu Typus IIIa der Umwandlungen bei Mischkristallen in der Roozeboomschen Einteilung.[2]) Unterhalb 138° haben wir nun drei Felder: rhombische Kristalle β, Konglomerate β und α', rhomboedrische Kristalle α'. Der Verlauf der beiden Grenzlinien wurde durch Löslichkeitsbestimmungen der Mischkristalle in einem passenden Lösungsmittel (wäßriger Alkohol) bei 50°, 25° und 15° ermittelt,

und es wurden folgende Zusammensetzungen der Grenzmischkristalle erhalten:

	β	α'	
15° (Retgers)	1,6	64,4	Mol-Proz. $NaNO_3$
25° (Hissink)	1,8	63,5	
50° (Hissink)	2,2	62,0	

Die Lösung, welche mit beiderlei Kristallen gesättigt ist, hat konstante Zusammensetzung, unabhängig vom Verhältnis $AgNO_3 : NaNO_3$ in der Gesamtmasse der Bodenkörper. In den Intervallen 0—2,2 Proz. und 62—100 Proz. (bei 50°) haben dagegen Mischkristalle und deren gesättigte Lösungen stetig veränderliche Zusammensetzung.

Die Untersuchung beweist, daß isomorphe Mischkristalle tatsächlich homogene Phasen oder feste Lösungen sind und den für solche Gebilde aus der Phasenlehre ableitbaren Gesetzen gehorchen.

Löst man Silbernitrat in organischen Lösungsmitteln, so treten, entsprechend der gegen Wasser geänderten Löslichkeit, bei Zusatz von fällenden Salzen vielfach andere Niederschläge auf, als in wäßriger Lösung. Z. B.: Cuprichlorid in Benzonnitril gibt mit Silbernitrat in Benzonitril Niederschlag von Silberchlorid, dagegen Bariumjodid in Pyridin mit Silbernitrat in Pyridin einen weißen Niederschlag von Bariumnitrat, Rhodankalium in Pyridin mit Silbernitrat in Pyridin einen weißen Niederschlag von Kaliumnitrat.[163a]) Silbernitrat, in Aceton gelöst, gibt mit Schwefelwasserstoff Niederschlag von Schwefelsilber, mit Schwefel, in Aceton gelöst, einen dunkelbraunen Niederschlag von der Zusammensetzung Ag_2S_2.[163b])

Aus konzentrierten Silbernitratlösungen scheiden sich beim Einrühren von Jod- und Bromacetonitril oder Methylenjodid Verbindungen ab von der Zusammensetzung:

$$AgNO_3 \cdot CH_2JCN; \quad AgNO_3 \cdot CH_2BrCN; \quad AgNO_3 \cdot CH_2J_2,$$

die vielleicht als Zwischenprodukte bei gewissen Alkylierungen eine Rolle spielen.[163c])

Die Geschwindigkeit des Umsatzes von Silbernitrat in absolut-alkoholischer Lösung mit Alkyljodiden zu Äthern, Silberjodid und Salpetersäure ist nach Burke und Donnan[163d]) nahe proportional der Konzentration des Alkyljodids und der $^2/_3$-Potenz der Konzentration des Silbernitrats; dabei steht die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Alkyljodiden in deutlichem Zusammenhang mit der Geschwindigkeit, mit der die Alkyljodide im Lichte Jod abscheiden. Eine einfache Erklärung für die $^2/_3$-Potenz läßt sich nach Burke und Donnan zurzeit nicht geben.

Silbernitrit, $AgNO_2$, entsteht durch Fällen von Silbernitrat mit Kalium- oder Bariumnitrit. Gelblicher Niederschlag, durch Umkristallisieren aus heißem Wasser rhombische Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen in Silber und Silbernitrat, schwärzt sich am Licht. Wird Silbernitrat mit überschüssigem Kalium-, Natrium- oder Bariumnitrit versetzt, so erhält man beim Verdunsten grobe Kristalle der Doppelsalze: $2AgNO_2 \cdot 2KNO_2 \cdot H_2O$ — $2AgNO_2 \cdot 2NaNO_2 \cdot H_2O$ — $2AgNO_2 \cdot Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$.[164])

Löslichkeit, Komplexität und Zersetzlichkeit des Silbernitrits sind von Abegg und Pick[165]) eingehend untersucht worden.

Die Löslichkeit beträgt in Molen pro Liter:

0°	8°	14°	16°	18°	25°	33°
0,0113	159	189	203	216	260	370

Durch Potentialmessung findet man die $Ag^{\cdot}$-Konzentration der gesättigten Lösung bei 25° zu 0,0146, den Ionisationsgrad $\alpha = 0,55$ (durch Messung der Leitfähigkeit $\alpha = 0,59$ nach Ley und Schäfer) und damit das Löslichkeitsprodukt $L_{25^0} = 2,0 \cdot 10^{-4}$. Durch Silbernitratzusatz wird die Löslichkeit des Silbernitrits, der Theorie entsprechend, herabgesetzt (entgegen den Anschauungen von Naumann und Rücker[166]). Durch Zusatz von Kaliumnitrit wird die Löslichkeit des Silbernitrits durch Komplexbildung erhöht.

Zusatz-Normalität	Lösl. $AgNO_2$		
KNO_2 = 0,806	0,0554	0,057	$k_2 = [Ag(NO_2)_2'][NO_2']$
„ 0,544	0,0379	0,050	
„ 0,285	0,0239	0,044	
„ 0,182	0,0202	0,048	
„ 0,096	0,0173	0,060	
0	**0,0260**	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$L = [Ag^{\cdot}] \cdot [NO_2']$
$AgNO_3$ = 0,0154	0,0209	2,1 „	
„ 0,0336	0,0174	2,0 „	
0,0579	0,0156	2,1 „	

Durch elektrometrische Messungen nach der Methode Bodländers (s. den Abschnitt „Komplexe Silberionen" S. 726) ergibt sich als Zusammensetzung des Komplexions: $Ag(NO_2)_2'$. Potentialmessungen gegen diese Lösungen des komplexen Kaliumsilbernitrits ergeben für die Bildungskonstante des Komplexes $Ag(NO_2)_2'$ aus seinen Ionen $Ag^{\cdot} + 2NO_2'$: $k_1 = \frac{(Ag(NO_2)_2')}{(Ag^{\cdot})(NO_2')^2} = 0,68 \cdot 10^3$. Die Bildungskonstante aus Neutralteil $AgNO_2$ + Einzelion NO_2' folgt aus der Löslichkeitserhöhung von Silbernitrit in Kaliumnitritlösungen, wonach $\frac{(Ag(NO_2)_2')}{(NO_2')} = k_2 = 0,052$.

Die Division beider Werte ergibt $(Ag^{\cdot})(NO_2') = L = 0,052 \cdot 1,47 \cdot 10^{-3} = 0,8 \cdot 10^{-4}$, während direkt $2,0 \cdot 10^{-4}$ gefunden worden war. $0,8 \cdot 10^{-4}$ ist ein Mindestwert, weil einige Vernachlässigungen in k_1 in diesem Sinne liegen. $2,0 \cdot 10^{-4}$ dagegen ist ein maximaler Wert, da die Selbstkomplexbildung in der gesättigten Silbernitritlösung unberücksichtigt blieb. Der beste Wert unter Berücksichtigung aller Einflüsse ist $L = 1,6 \cdot 10^{-4}$ (25°). Die Konzentration der Komplexionen $Ag(NO_2)_2'$ in gesättigter (25°) reiner $AgNO_2$-Lösung berechnet sich zu 0,0017 Mol/l, so daß diese Lösung enthält: $Ag^{\cdot} = 0,0146$; $NO_2' = 0,0129$; $Ag(NO_2)_2' = 0,0017$; $AgNO_2$ (undiss.) = 0,0119.

Die Zersetzung des Silbernitrits nach der Formel:

$$Ag^{\cdot} + 2NO_2' \rightleftarrows Ag + NO + NO_3'$$

führt nach Abegg und Pick zu einem meßbaren Gleichgewicht und zwar ist die Stickoxydtension über gesättigter Silbernitritlösung

bei 55° 4,28 Atm.
bei 65° 6,29 „

Das Gleichgewicht stellt sich bei 55° in 10—14 Tagen ein. Bei Zusatz von Kaliumnitrat wird der Stickoxyddruck herabgesetzt, und zwar bei 0,25 n. Kaliumnitrat auf 3,64 Atm. bei 55°. Hieraus und mit Benutzung des Löslichkeitsprodukts $L_{55} = 0,66 \cdot 10^{-3}$ (extrapoliert aus den Bestimmungen von L bei 0° und 25° nach der thermodynamischen Formel der Löslichkeitsänderung) folgt die Gleichgewichtskonstante (p in Atm.):

$$k = \frac{p_{NO} \cdot (NO_3')}{(Ag^{\cdot})(NO_2')^2} = 1{,}9 \cdot 10^5$$

und damit die freie Energie der Reaktion

$$RT \ln k = 0{,}34 \text{ Volt.}$$

Diese Spannung würde man bei 55° beobachten in der Kette:

$$Ag \mid 1\,n\,Ag^{\cdot} \; \begin{vmatrix} 1\,n\,NO_3' \\ 1\,n\,NO_2' \\ 1\,\text{Atm.}\,NO \end{vmatrix} \; Pt$$

$$\longleftarrow$$

$$0{,}34 \text{ Volt.}$$

Mit Hilfe des elektrolytischen Potentials des Silbers ($\varepsilon_h = +0{,}77$ Volt bei 25°) ergibt sich daraus das Reduktionspotential der Nitritelektrode zu $\varepsilon_h = +0{,}43$ Volt.

Aus der Lösung des Silbernitrits in starkem warmem Ammoniak kristallisieren quadratisch hemiedrische Kristalle von $AgNO_2 \cdot NH_3$, welche bei etwa 70° schmelzen. Durch Behandeln mit trockenem Ammoniak gehen sie über in eine weiße Masse von $AgNO_2 \cdot 3NH_3$. Beim Schütteln von $AgNO_2 \cdot NH_3$ mit alkoholischem Ammoniak und Fällen der Lösung mit Äther erhält man weiße Kristalle von der Zusammensetzung: $AgNO_2 \cdot 2NH_3$.[167])

Silberhyponitrit, $Ag_2N_2O_2$. Durch Fällen der Lösungen der Alkalihyponitrite, die durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Nitrite entstehen, mit Silbernitrat erhält man einen hellgelben Niederschlag von Silberhyponitrit, der in Wasser sehr schwerlöslich ist, leichtlöslich dagegen als Salz einer schwachen Säure in Salpeter- und Schwefelsäure, sowie in Ammoniak, während Salzsäure in Chlorsilber und untersalpetrige Säure zersetzt. Zur Reinigung wird der Niederschlag in verdünnter Salpetersäure gelöst, filtriert, mit Ammoniak gefällt und mit warmem Wasser gewaschen. Der Stoff ist lichtempfindlich und zersetzt sich beim Erhitzen in Silber, Stickstoff und Oxyde desselben.[168])

Silberorthophosphat, Ag_3PO_4. Durch Fällen von Di- oder Trinatriumphosphat mit Silbernitrat als hellgelber Niederschlag. Er enthält stets etwas Silbernitrat, von dem er durch Waschen nicht befreit werden kann, vielleicht in fester Lösung. Saures Silberorthophosphat, Ag_2HPO_4, entsteht durch Lösen des normalen Silberphosphats in wäßriger Phosphorsäure, weiße Kristalle. Bei 170° geht das saure Phosphat in Pyrophosphat $Ag_4P_2O_7$ über.

Silberpyrophosphat, $Ag_4P_2O_7$. Durch Fällung von Natriumpyrophosphat mit Silbernitrat. Weißes Pulver, schmilzt bei Rotglut, färbt sich am Licht rötlich, geht durch Behandeln mit Dinatriumphosphat in Orthophosphat über.

Silbermetaphosphat, $AgPO_3$. Von diesem Salz sind drei Arten beschrieben, die als Di-, Tri- und Hexametaphosphat unterschieden werden. Sie entsprechen den verschiedenen Formen der Metaphosphorsäure. Durch Fällen von frisch bereiteter Metaphosphorsäure mit Silbernitrat erhält man einen weißen Niederschlag (das „Hexa"-Salz), der bei 100° erweicht, dann schmilzt und glasig erstarrt. Die beiden anderen Silbermetaphosphate kristallisieren aus den gemischten Lösungen von Silbernitrat und Kaliummetaphosphat. Das „Tri"-Salz enthält Wasser und ist leichter löslich als das „Di"-Salz. Sie schmelzen bei schwacher Glühhitze und erstarren glasig.[169])

Silberhypophosphat, Ag_2PO_3. Aus Natriumhypophosphat, Na_2PO_3, und Silbernitrat als weißer Niederschlag. In Form von Kristallen beim Kochen von Phosphor in einer salpetersauren Lösung von Silbernitrat. Beim Erhitzen

zerfällt das Salz unter Erglühen in Silber und Silbermetaphosphat: $Ag_2PO_3 = AgPO_3 + Ag$.[170])

Silberarsenat, Ag_3AsO_4. Durch Fällen von Silbernitrat mit Arsensäure und Arsenaten als rotbrauner Niederschlag. Er enthält etwas Silbernitrat, vermutlich in fester Lösung. Durch Sättigen einer wäßrigen Arsensäurelösung mit Silberarsenat erhält man beim Verdunsten ein weißes Kristallpulver der Zusammensetzung $Ag_2O \cdot 2As_2O_5$, welches durch Wasser in normales Silberarsenat und Arsensäure zersetzt wird.[171])

Silberarsenit, Ag_3AsO_3. Durch Vermischen von konzentrierter Silbernitratlösung und arseniger Säure auf Zusatz von Kalilauge als gelber Niederschlag. Durch Fällen von Silbernitrat mit Kalium- oder Ammoniumarsenit entsteht neben dem Salz Ag_3AsO_3, das ebenfalls gelbe Salz $2Ag_2O \cdot As_2O_3$. Durch Fällung von Silbernitrat mit $2K_2O \cdot As_2O_3$ entsteht letzteres Salz allein. Silberarsenit ist in Kaliumhydroxyd und Kaliumarsenit löslich, es schmilzt oberhalb 150° unter Zersetzung in Silber und Silberarsenat. Aus der Lösung des Salzes in Kaliumhydroxyd, sowie in Ammoniak scheidet sich mit der Zeit schwarzes Silber ab.[172])

Silberborat, $AgBO_2$. Durch Versetzen von Silbernitrat mit Borax als weißer Niederschlag. Beim Auflösen von Silberoxyd in Borsäure bildet sich Borat, jedoch bleibt Silberoxyd ungelöst, wenn die übrige Borsäure auf eine bestimmte Konzentration gesunken ist. Andererseits wird Silberborat von reinem Wasser hydrolytisch zersetzt, wobei es zur Ausscheidung von Silberoxyd unter Bildung von Borsäure in der Lösung kommt. Das Gleichgewicht, welches sich dabei herstellt, muß dasselbe sein, wie beim Auflösen von Silberoxyd in Borsäure. In der Tat fanden Abegg und Cox[50]) beim Schütteln von Silberoxyd mit Borsäure und von Silberborat mit Wasser jene Borsäurekonzentration (welche nur von der Temperatur abhängt) bei 25° zu 0,078 Mol pro Liter („hydrolytischer Borsäure-Dissoziationsdruck des Silberborats"). Hieraus läßt sich das Löslichkeitsprodukt des Silberborats ermitteln mit Hilfe der Beziehungen:

$$(H^\cdot) \times (BO_2') = k_b \cdot (HBO_2) = 1{,}7 \cdot 10^{-9} \cdot 0{,}078$$
$$(Ag^\cdot) \times (OH') = L_0 = 3{,}2 \cdot 10^{-8}$$
$$(Ag^\cdot) \times (BO_2') = L_b$$
$$(H^\cdot) \times (OH') = K_w = 1{,}2 \cdot 10^{-14}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{(HBO_2) \cdot k_b \cdot L_0}{K_w} = L_b = 3{,}5 \cdot 10^{-4}.$$

Silbermonochromat, Ag_2CrO_4. Aus Silbernitrat und Kaliummonochromat als rotbraunes Pulver. In Form von grünen Kristallen, die zerrieben ein rotes Pulver geben, aus Silberdichromat durch Kochen mit vielem Wasser. Aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung des Silbermonochromats folgt die Ionenlöslichkeit nach Kohlrausch und Rose[46, 48]) zu $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ Mol Silberion im Liter bei 18°; elektrometrisch nach Abegg und Cox[50]) etwa $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ bei 25°. Am genauesten ergibt sich nach Abegg und Schäfer[173]) die Löslichkeit des Silberchromats aus dem Gleichgewicht mit Silberoxalat nach der Umsetzung:

$$Ag_2CrO_4 \text{ fest} + C_2O_4'' = Ag_2C_2O_4 \text{ fest} + CrO_4''.$$

Wenn L_c das Löslichkeitsprodukt des Chromats ist, L_0 dasjenige des Oxalats, so hat man beim Gleichgewicht

$$\frac{CrO_4''}{C_2O_4''} = \frac{L_c}{L_0}.$$

L_0 ist nach Abegg und Schäfer[173]) $1{,}03 \cdot 10^{-11}$. Damit findet man aus dem Gleichgewichtsverhältnis des Chromat- und Oxalations $L_c = 2{,}64 \cdot 10^{-12}$ bei 25° und damit die Löslichkeit $(2\,L_c)^{1/3} = 1{,}74 \cdot 10^{-4}$ Mole Silberion im Liter. Analog fand Haehnel (s. Nachtrag) mit Jodat-Chromat bei 35° $L_c = 17{,}7 \cdot 10^{-12}$.

Silberdichromat, $Ag_2Cr_2O_7$. Dunkelrotes Pulver aus starker Natriumdichromatlösung oder Chromsäurelösung[174]) und Silbernitrat. Alkalidichromatlösung fällt aus Silbernitratlösung je nach den Konzentrationen nur Silberdichromat, oder ein Gemisch von Dichromat und Monochromat oder Monochromat allein. Das Silberdichromat ist gegen Wasser nicht beständig, sondern nur gegen Lösungen, welche überschüssige Chromsäure (CrO_3) oder — was damit im Zusammenhang steht — überschüssiges Dichromation (Cr_2O_7'') enthalten, indem das Löslichkeitsprodukt des Silberdichromats gegeben ist durch:

$$L = (Ag^\cdot)^2 (Cr_2O_7'') = (Ag^\cdot)^2 \cdot k \cdot (CrO_4'')(CrO_3),$$

wo nach Abegg und Cox[175])

$$k = \frac{(Cr_2O_7'')}{(CrO_4'')(CrO_3)} = \text{ca. } 1^{*})$$

die Komplexkonstante des Bichromations bedeutet. (Siehe auch Nachtrag S. 852 ff.)

Silbercarbonat, Ag_2CO_3. Durch Fällen von Silbernitrat mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat oder mit Kaliumhydrocarbonat als hellgelbes Pulver. Bei Überschuß von Kaliumcarbonat fällt neben dem Silbercarbonat eine gewisse Menge Silberoxyd aus. In konzentriertem Kaliumcarbonat ist Silbercarbonat löslich; durch Eintragen von Silbernitrat in konzentriertes heißes Kaliumcarbonat kristallisiert beim Erkalten ein Doppelsalz $Ag_2CO_3 \cdot K_2CO_3$. Silbercarbonat ist weiß, lichtempfindlich, verliert bei 200° seine Kohlensäure mit merklicher Geschwindigkeit.[176])

Nach Colson[176a]) betragen die Tensionen des Silbercarbonats bei t° C p mm Hg:

t°	132	167	182	210	218
p	6	99	173	547	752

Die Reaktion ist umkehrbar, wenn eine Spur Wasser zugegen ist. Wenn aber das Kohlendioxyd völlig getrocknet ist, so findet man zwar die Maximaltensionen wieder, die Rückabsorption jedoch bleibt aus.

Bildungswärme: $Ag_2O + CO_2 = Ag_2CO_3 + 20060$ cal (Thomsen[68])). Löslichkeit: $2 \cdot 10^{-4}$ Grammatome Silber pro Liter bei 25°, berechnet aus der EMK. der Elektrode: $Ag|Ag_2CO_3$, 0,1 n Na_2CO_3. Es findet sich die Konzentration des Silberions in 0,1-normaler Natriumcarbonatlösung zu $9 \cdot 10^{-6}$ [50]); damit wird das Löslichkeitsprodukt $L_{Ag_2CO_3} = (9 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 0{,}05 = 4 \cdot 10^{-12}$, daher die Konzentration des Silberions in reinem Wasser, wo $[CO_3''] = \frac{1}{2}[Ag^\cdot]$ ist,

$$(Ag^\cdot) = \sqrt[3]{2L} = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Silberacetat, $AgC_2H_3O_2$. Durch Auflösen von Silbercarbonat in heißer Essigsäure, worauf beim Erkalten das Salz in glänzenden, flachen, biegsamen Nadeln kristallisiert. Die Löslichkeit beträgt in Grammen pro Liter[177]):

0°	10	20	30	40	50	60	70	80
7,22	8,75	10,37	12,15	14,13	16,37	18,92	21,83	25,17

*) Der Zahlenwert ist nach neueren Untersuchungen unwahrscheinlich geworden.

Durch Zusatz äquivalenter Mengen von Natriumacetat und Silbernitrat wird die Löslichkeit ziemlich gleich stark herabgedrückt, wie die folgenden Bestimmungen von Nernst[178]) zeigen. Es lösen sich bei 16⁰ in Mol:

bei Zusatz von $NaC_2H_3O_2$	$AgC_2H_3O_2$	bei Zusatz von $AgNO_3$	$AgC_2H_3O_2$
0	0,0603	0	0,0603
0,061	0,0392	0,061	0,0417
0,119	0,0290	0,119	0,0341
0,230	0,0208	0,230	0,0195

Nach anderen Bestimmungen von Arrhenius[178a]) ergeben dieselben Salze folgende Löslichkeitsbeeinflussung:

$NaC_2H_3O_2$ (18,6⁰)	$AgC_2H_3O_2$	$AgNO_3$ (19,8⁰)	$AgC_2H_3O_2$
0	0,0593	0	0,0590
0,0667	0,0384	0,0533	0,0411
0,1333	0,0282	0,100	0,0311
0,267	0,0203		
0,50	0,0147		

s. auch Nachtrag.

Die Lösungswärme beträgt nach Berthelot[179]) pro Mol —4300 cal.

Die molare elektrische Leitfähigkeit Λ beträgt nach Löb und Nernst[130]) bei 25⁰ in reziproken Ohm bei den Konzentrationen c:

c =	0,007	0,003	0,0015	0,0008
Λ =	95,9	99,0	100,9	101,5.

Silberoxalat, $Ag_2C_2O_4$. Weißer Niederschlag aus Silbernitrat und Oxalsäure, der sich bei 110⁰ zersetzt und beim schnellen Erhitzen auf 140⁰ detoniert. In Oxalaten bildet Silberoxalat nicht nachweislich Komplexionen, es ist daher nach Abegg und Schäfer[173]) zur Herstellung von Oxalat-Elektroden, die für Oxalation umkehrbar sind, vorzüglich geeignet. Durch elektrometrische Messung ergibt sich das Löslichkeitsprodukt des Silberoxalats zu $L = 1{,}03 \cdot 10^{-11}$ bei 25⁰, die Löslichkeit damit zu

$$\sqrt[3]{2L} = 2{,}74 \cdot 10^{-4} \text{ Ag/Liter.}$$

Aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung des Silberoxalats folgt bei 20⁰ die Ionenlöslichkeit $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ nach Böttger[47]) und die elektrolytische Dissoziation zu 97,7 Proz.

Silbertartrat, $Ag_2C_4H_4O_6$. Durch Fällung von Silbernitrat mit Seignettesalz in der Wärme als silberglänzende Schuppen, die sich am Licht schwärzen und durch kochendes Wasser, namentlich in ammoniakalischer Lösung, unter Silberabscheidung völlig zersetzt werden.

Komplexe Silberionen.

Silberion bildet mit Ammoniak und seinen Derivaten, Thiosulfat-, Cyan-, Jod-, Nitrit-, Rhodanion komplexe Ionen von großer Beständigkeit, daher Ammoniak, sowie die Salze der genannten Ionen auf schwerlösliche Silbersalze lösend wirken. Aus dem Betrag dieser Löslichkeit in seiner Abhängigkeit von der Konzentration der Komplexbildner, sowie aus der Konzentration des freien Silberions, wie sie sich aus elektrometrischen Messungen ergibt, läßt sich nach Bodländer[66, 120]) die

Zusammensetzung und die Beständigkeit der betreffenden Ionen ermitteln. Dadurch wurden die folgenden komplexen Silberionen in Lösung nachgewiesen: $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$, $Ag(S_2O_3)_2'''$, $Ag(S_2O_3)_3'''''$, $Ag(CN)_2'$, $Ag(CN)_3''$, Ag_2J_4'', AgJ_4''', $Ag(CNS)_2'$, $Ag(CNS)_4'''$. Das Verfahren, welches zur Feststellung dieser Formeln dient, sei am Beispiel des Silberammoniakkomplexes erläutert.

1. Durch Löslichkeitsversuche. Es sei die Formel des Komplexes $Ag_n(NH_3)_m$, so gilt die Dissoziationsgleichung

$$Ag_n(NH_3)_m = nAg + mNH_3 ,$$

damit wird die Gleichgewichtskonstante

$$k = \frac{(Ag)^n (NH_3)^m}{(D)} ,$$

wenn mit D das Komplexion bezeichnet wird. Sättigt man Ammoniaklösungen etwa mit Chlorsilber, so hat man für die Konzentration des Silberions eine zweite Bedingung, indem dieselbe gegeben ist durch $L = (Ag^{\cdot}) \cdot (Cl')$, wo L das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers vorstellt. Man findet durch Kombination der beiden Gleichungen:

$$\frac{k}{L^n} = \frac{(NH_3)^m}{(Cl')^n \cdot (D)} = \text{const.}$$

Bestimmt man nun durch Löslichkeitsversuche die Konzentration D des Komplexions bei Sättigung an Chlorsilber unter wechselndem Zusatz von Chlorion (zugesetzt etwa in Form von Chlorkalium), während die Konzentration (NH_3) des Ammoniaks konstant gehalten wird, so läßt sich durch rechnerisches Probieren entscheiden, welcher Potenz des Chlorions die Konzentration D umgekehrt proportional ist. Man findet tatsächlich, daß Proportionalität besteht für die erste Potenz des Chlorions. Untersucht man die Löslichkeit von Chlorsilber in wäßrigem Ammoniak ohne Chloridzusatz, aber mit Änderung der Ammoniakkonzentration, so gilt $[Cl'] = D$ für $n = 1$, so daß wir haben $[NH_3]^m = \text{const} \cdot D^2$. Auch hier läßt sich der Exponent m durch Probieren aus den Versuchsdaten ermitteln. Tatsächlich findet Proportionalität zwischen der wirksamen Menge freien Ammoniaks und der Konzentration des Chlorions statt. Damit wird $m = 2$. Folglich hat das Silberkomplexion die Formel $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$. — Bei der Berechnung der Versuche ist darauf zu achten, daß nicht die gesamte, analytisch gefundene Konzentration D des Komplexsalzes in die Formel eingeht, sondern sein ionisierter Anteil, also αD, wenn α den Dissoziationsgrad bedeutet. Derselbe wird von Bodländer dem des Chlornatriums in entsprechender Verdünnung gleichgesetzt. Ebenso ist vom Ammoniak nicht die Bruttokonzentration einzusetzen, sondern seine wahre aktive Masse, welche sich wegen der Abweichungen des Ammoniaks vom Henryschen Gesetz mit jener nicht genau deckt. Als Korrektionsfaktor nimmt Bodländer nach den Messungen von Gaus über die Dampfdrucke der Ammoniaklösungen: $(1 + 0{,}033\,n)$, womit die Konzentration n des freien Ammoniaks zu multiplizieren ist.

2. Durch Potentialmessung. Schaltet man zwei Silberelektroden gegeneinander, welche in Ammoniaklösung gegebener Konzentration tauchen, während die Konzentration des Komplexions D an den beiden Elektroden verschieden ist, so hat man für das Gleichgewicht an beiden Elektroden:

$$k \cdot D_1 = [Ag]_1{}^m \cdot [NH_3]^n$$
$$k \cdot D_2 = [Ag]_2{}^m \cdot [NH_3]^n$$
$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{[Ag]_1}{[Ag]_2}\right)^m$$

Nun ergibt die EMK. der Konzentrationskette

$$E = 0{,}058 \log (Ag_1 : Ag_2) = \frac{0{,}058}{m} \log (D_1 : D_2)$$

den Faktor m. Anderseits findet man in Konzentrationsketten, welche wechselnde Mengen Ammoniak bei gleichen Mengen Komplexion an den gegeneinander geschalteten Elektroden enthalten:

$$[Ag]_1{}^m \cdot [NH_3]_1{}^n = [Ag]_2{}^m \cdot [NH_3]_2{}^n$$

und

$$E = 0{,}058 \log (Ag_1 : Ag_2) = 0{,}058 \frac{n}{m} \log \left([NH_3]_2 : [NH_3]_1 \right).$$

Im vorliegenden Fall ergab die Messung der EMK $m = 1$ und $n/m = 2$, also $n = 2$; damit wird die Formel des Komplexions in Übereinstimmung mit den Löslichkeitsbefunden: $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$.*)

Endlich findet man die Komplexkonstante k durch Kombination der Gleichung

$$k = \frac{(Ag^{\cdot})(NH_3)^2}{D}$$

mit dem bekannten Löslichkeitsprodukt $L = (Ag^{\cdot})(Cl')$, wobei (NH_3) die Konzentration des freien Ammoniaks über der an Chlorsilber gesättigten Lösung ist und $D = (Cl')$ zu setzen ist. Es wird $\sqrt{k} = \frac{(NH_3)}{D} \cdot \sqrt{L}$. Oder man vergleicht das Potential Ag|Komplexsalzlösung mit dem Potential Ag|1 n $Ag^{\cdot}$ und findet damit nach der Formel Nernsts die Konzentration $(Ag^{\cdot})$ in der Komplexsalzlösung. Für den Silberammoniakkomplex findet Bodländer (l. c.) $k = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$ im Mittel. Euler[95]) findet nach Löslichkeitsmessungen $7 \cdot 10^{-8}$, nach Potentialmessungen $5 \cdot 10^{-8}$ und berechnet als Mittel aus allen Bestimmungen $6{,}35 \cdot 10^{-8}$.

Der reziproke Wert dieser Zahl wird nach Bodländer die Beständigkeitskonstante des Komplexes genannt. Sie mißt die freie Bildungsenergie des Komplexes, welche gewonnen wird, wenn die Reaktionsprodukte von der Konzentration 1 zum Komplex von der Konzentration 1 zusammentreten. In der ergochemischen Gleichung

$$Ag^{\cdot} + 2 NH_3 = Ag(NH_3)_2^{\cdot} + RT \ln k$$

wird

$$RT \ln k = 2 \cdot 297 \cdot 2{,}3 \log (1{,}56 \cdot 10^7) = 10290 \text{ cal.}$$

Sind die reagierenden Stoffe statt in der Konzentration 1 in den beliebigen Konzentrationen $[Ag^{\cdot}]$ und $[NH_3]$ gegeben und vereinigen sie sich zu der Komplexkonzentration D, so wird die Bildungsenergie pro Grammion des Komplexes in calorischem Maße:

$$A = 10290 + 1340 \log \frac{[Ag^{\cdot}][NH_3]^2}{D}.$$

In der folgenden Tabelle findet man nun die nach diesen Methoden ermittelten Formeln der komplexen Silberionen, ihre Beständigkeitskonstante, ihre Bildungsenergie, sowie die Konzentrationsgrenze der freien Anionen, bis zu welcher die betreffenden Komplexionen in der Lösung vorwalten. Denn es findet sich vielfach, daß Silber mit einem Anion mehrere Komplexionen

*) Hiermit steht auch in Einklang, daß Silberoxyd, in Ammoniak gelöst, dessen Gefrierpunkt nicht ändert. Euler, Ber. **36**, 1854, 1903. Vergl. auch Reychler, Bull. soc. chim. (3) **13**, 386, 1895.

nebeneinander bildet, wobei jedoch für bestimmte Anionkonzentration eines der Komplexionen quantitativ seine Nachbarn meist bedeutend überwiegt.

Tabelle der Silberkomplexionen[120]).

Formel	Konzentrationsgrenze der freien Anionen	Beständigkeitskonstante.	Bildungsenergie eines Grammions aus den einfachen Ionen in cal (in Volt)
$Ag(S_2O_3)_2'''$	unter 0,1-n	$0{,}98 \cdot 10^{13}$	$17200 + 1340 \log \frac{[Ag^\cdot][S_2O_3'']^2}{D}$ (0,743) (0,058)
$Ag(S_2O_3)_3'''''$	über 0,5-n	$3{,}45 \cdot 10^{13}$	$18000 + 1340 \log \frac{[Ag^\cdot][S_2O_3'']^3}{D}$ (0,778)
$Ag(CN)_2'$ *)	unter 0,05-n	$1{,}1 \cdot 10^{21}$	$27900 + 1340 \log \frac{[Ag^\cdot][CN']^2}{D}$ (1,207)
$Ag(CN)_3''$	über 0,5-n	$0{,}96 \cdot 10^{22}$	$29200 + 1340 \log \frac{[Ag^\cdot][CN']^3}{D}$ (1,263)
Ag_2J_4'' bis AgJ_4''' **)	ohne scharfe Grenzen	$7{,}7 \cdot 10^{3}$	$18460 + 1340 \log \frac{[Ag^\cdot][J']^4}{D}$ (0,798)
$Ag(CNS)_2'$	unter 0,2-n	$6 \cdot 10^{9}$	$13000 + 1340 \log \frac{[Ag^\cdot][CNS']^2}{D}$ (0,562)
$Ag(CNS)_4'''$	über 0,3-n	$1{,}5 \cdot 10^{11}$	$14850 + 1340 \log \frac{[Ag^\cdot][CNS']^4}{D}$ (0,642)
$Ag(NH_3)_2^\cdot$	—	$1{,}6 \cdot 10^{7}$	$10290 + 1340 \log \frac{[Ag^\cdot][NH_3]^2}{D}$ (0,445)
$Ag(NO_2)_2'$	—	$6{,}8 \cdot 10^{2}$	$3854 + 1340 \log \frac{[Ag^\cdot][NO_2']^2}{D}$ (0,087)

Die Komplexkonstanten gestatten die Löslichkeit schwerlöslicher Niederschläge in den Komplexbildnern zu berechnen. Z. B. haben wir nach Bodländer[186]) für die Auflösung von Jodsilber in Thiosulfat die beiden Gleichungen:

$$[Ag^\cdot][J'] = 0{,}94 \cdot 10^{-16},$$

$$\frac{[Ag^\cdot][S_2O_3'']^2}{[Ag(S_2O_3)_2''']} = \frac{1}{0{,}98 \cdot 10^{13}}.$$

Daher

$$[Ag(S_2O_3)_2'''][J'] = [S_2O_3'']^2 \cdot 0{,}98 \cdot 10^{13} \cdot 0{,}94 \cdot 10^{-16}$$

oder da

$$[Ag(S_2O_3)_2'''] = [J']$$
$$[J'] = [S_2O_3]'' \cdot 3{,}03 \cdot 10^{-2}.$$

In der Tat fand Eder durch den Versuch $3{,}35 \cdot 10^{-2}$ in überraschender Übereinstimmung.

*) Euler findet (Ber. **36**, 2878) für die Beständigkeit $0{,}67 \cdot 10^{21}$.

) Das Verhalten der Konzentrationsketten mit Jodsilber, gelöst in Jodkalium, ist verwickelt und läßt auf das Nebeneinander von Komplexen der Form Ag_2J_4'', Ag_2J_5''', Ag_2J_6'''', Ag_2J_7''''' und AgJ_4''' schließen. In normaler Jodkaliumlösung stimmt in einem gewissen Bereich gelösten Jodsilbers das elektromotorische Verhalten auf den Komplex Ag_2J_7'''''. Die Bildungsenergie für diesen Komplex bestimmen Bodländer und Eberlein (Z. a. Ch. **39, 208, 1904) zu

$$A = 39200 + 1340 \log \frac{[Ag^\cdot]^2 [J']^7}{[Ag_2J_7]'''''} \text{ cal.}$$

Ferner ergeben die Komplexkonstanten, indem man das Anion und den Komplex in Einheitskonzentration setzt, die dazu gehörige Konzentration des Silberions und damit nach der Formel Nernsts das Potential des Silbers gegen die Komplexlösung, also die EMK. der Ketten Silber | Komplexsalz, n-H· | H_2. Ein negatives Vorzeichen bedeutet dabei, daß Silber sich löst und Wasserstoffion entladen wird. Da der Vorgang einerseits in Bildung des Komplexsalzes aus Silber und Anion, anderseits immer in Entladung des Wasserstoffions besteht, so kann man diese EMK. zugleich als Maß der Bildungsenergie der Komplexe aus Silber und Anion betrachten, wenn man als Nullpunkt der Bildungsenergie willkürlich das Potential H_2 | n-H· ansieht.

In dieser Weise sind die in der dritten Spalte der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Bildungsenergien in cal zu verstehen, die aus den EMK. der Komplexelektroden gegen die Wasserstoffelektrode in Volt in der zweiten Spalte der Tabelle berechnet sind, während die Formeln der Komplexe in der ersten stehen:

Formel	Spannung des Silbers gegen die Komplexlösung in Volt, bezogen auf die Wasserstoffelektrode	Bildungsenergie eines Grammions des Komplexes aus Silber und Anion in cal
$Ag(S_2O_3)_2'''$	$+0{,}022 + 0{,}058 \log D : [S_2O_3]^2$	$-512 - 1340 \log D : [S_2O_3]^2$
$Ag(S_2O_3)_3'''''$	$-0{,}009 + 0{,}058 \log D : [S_2O_3]^3$	$+209 - 1340 \log D : [S_2O_3]^3$
$Ag(CN)_2'$	$-0{,}444 + 0{,}058 \log D : [CN]^2$	$+10330 - 1340 \log D : [CN]^2$
$Ag(CN)_3''$	$-0{,}497 + 0{,}058 \log D : [CN]^3$	$+11560 - 1340 \log D : [CN]^3$
AgJ_4'''	$-0{,}054 + 0{,}058 \log D : [J]^4$	$+1250 - 1340 \log D : [J]^4$
$Ag(CNS)_2'$	$+0{,}197 + 0{,}058 \log D : [CNS]^2$	$-4600 - 1340 \log D : [CNS]^2$
$Ag(CNS)_4'''$	$+0{,}116 + 0{,}058 \log D : [CNS]^4$	$-2700 - 1340 \log D : [CNS]^4$

Das Glied mit dem Logarithmus der veränderlichen Konzentrationen ergibt sich aus der Betrachtung der Reaktionsgleichung; z. B. für das Cyankomplexion:

$$Ag + 3CN' + H^{\cdot} = Ag(CN)_3'' + \tfrac{1}{2}H_2 .$$

Die Konzentration H· und die des Wasserstoffs sollen (nach Voraussetzung) konstant sein, daher wird die Massenwirkungskonstante $K = \frac{(CN')^3}{D}$ und die freie Bildungsenergie für beliebige Konzentrationen D und (CN') in Volt:

$$E = \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln \frac{D}{(CN')^3} .$$

Die Formeln gestatten, die Auflösbarkeit des metallischen Silbers in den Lösungen seiner Komplexbildner zu berechnen. Wenn beispielsweise Silber sich in Cyankalium löst und gleichzeitig Wasserstoff aus einer für H· normalen Lösung verdrängt wird, hat man die Spannung

$\pi = -0{,}444 + 0{,}058 \log \frac{[Ag(CN_2)']}{[CN']^2}$. Daraus findet man unter Berücksichtigung, daß die Lösung nicht 1 n-H· enthält, sondern basisch ist resp. wird, daß aus einer 0,05 n-KCN-Lösung, Silber nur so lange Wasserstoffion zu entladen vermöchte, bis sie für das Komplexsalz 0,00004 normal wäre, d. h. bis 3,6 mg Silber im Liter gelöst wären. Ohne Mitwirkung des Sauerstoffs kann sich daher Silber nicht merklich in Cyankalium auflösen.[121])

Aus den Lösungen der Silberkomplexionen kristallisieren Doppelsalze, wie $KAg(CN)_2$, $KAgJ_2$, $Na_2Ag_2(S_2O_3)_2 \cdot H_2O$ usf., die bereits bei den einfachen Silbersalzen erwähnt sind. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß zwischen der Zusammensetzung der Komplexsalze und der in Lösung quantitativ überwiegenden Komplexionen kein durchgehender Zusammenhang besteht. Dies zeigen z. B. die Ammoniakate der Silbersalze: während in den ammoniakalischen Lösungen der Silbersalze nur das Komplexion $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ nachzuweisen ist, haben die kristallisierten Ammoniakate mannigfaltigere Zusammensetzung, wie $AgNO_2 \cdot NH_3$, $AgNO_2 \cdot 2NH_3$, $AgNO_2 \cdot 3NH_3$, $Ag_2SO_4 \cdot 2NH_3$, $Ag_2SO_4 \cdot 4NH_3$, $2AgCl \cdot 3NH_3$, $AgCl \cdot 3NH_3$ usf.

Literatur.

1) B. Neumann, Die Metalle. Halle 1904.
2) Roozeboom, Ztschr. phys. Chem. **30**, 385, 1899.
3) Berthelot, Ann. chim. phys. (7) **26**, 58, 1902.
4) Heycock u. Neville, Journ. chem. soc. **67**, 1024, 1895.
5) Kahlbaum, Roth u. Siedler, Ztschr. anorg. Chem. **29**, 177, 1902.
6) Rydberg, Ztschr. phys. Chem. **33**, 353, 1900.
6a) Auerbach, Drudes Ann. **3**, 108, 1900.
7) Chevillot, Ann. chim. **13**, 299, 1820.
8) Dumas, Journ. pharm. chem. (5) **2**, 11.
9) Graham, Phil. Mag. (4) **32**, 503, 1866.
10) Troost, Compt. rend. **98**, 1427, 1884.
11) Stas, Über die Gesetze der chem. Proport. Leipzig 1867.
11a) Richards und Wells, Ztschr. anorg. Chem. **47**, 56, 1905. — Richards und Forbes, Ztschr. anorg. Chem. **55**, 34, 1907.
12) Carey Lea, Am. Journ. Soc. **37**, 476, 1889; Phil. Mag. (5) **31**, 497, 1891; Muthmann, Ber. **20**, 983, 1887; E. A. Schneider, Ber. **25**, 1164, 1281, 1892.
13) Gutbier, Ztschr. anorg. Chem. **31**, 448; **32**, 347, 1902.
14) J. C. Blake, Ztschr. anorg. Chem. **33**, 243, 1903.
15) Bredig, Ztschr. angew. Chem. **1898**, 951.
16) Overbeck, Wied. Ann. **46**, 265, 1892.
17) Chassevant-Posternak, Bull. soc. chim. (3) **29**, 534, 1903.
18) Schöne, Ber. **13**, 1503, 1880.
19) Cohen u. Hefford, Soc. Chem. Ind. **12**, 123.
20) Dittmar u. Prentier, Soc. Chem. Ind. **12**, 248.
21) Richards, Collins u. Heimrod, Ztschr. phys. Chem. **32**, 321, 1900.
22) Pellat u. Leduc, Compt. rend. **136**, 1694, 1903.
23) Kohlrausch, Wied. Ann. **27**, 1, 1881.
24) G. van Dijk, Arch. néerl. sc. exacies et nat. (2) **9**, 442, 1905; (2) **10**, 277, 1905; van Dijk u. Kunst, Drudes Ann. **14**, 569, 1904.
25) Ostwald, Ztschr. phys. Chem. **11**, 501, 1893.
25a) Th. W. Richards und Heimrod, Ztschr. phys. Chem. **41**, 302, 1902.
25b) Bose, Z. f. Elektroch. **13**, 477, 1907.
26) Guntz, Compt. rend. **110**, 1337, 1890.
27) Guntz, Compt rend. **112**, 861, 1891.
28) Gore, Proc. roy. soc. **18**, 157, 1870.
29) Abegg u. Immerwahr, Ztschr. phys. Chem. **32**, 142, 1900.
30) Guntz, Ann. chim. phys. (6) **3**, 5, 1884.
31) Frémy, Ann. chim. phys. (3) **47**, 39, 1856.
32) Marignac, Ann. Min. (5) **12**, 21, 1857.
33) Guntz, Compt. rend. **98**, 819, 1884.
34) Gore, Proc. roy. soc. **18**, 157, 1870.
35) Guntz, Bull. soc. chim. (3) **13**, 114, 1895.
36) Vogel, Photogr. Mitteil. **36**, 344.
37) Baur, Ztschr. phys. Chem. **45**, 613, 1903.

38) Luther, Ztschr. phys. Chem. **30**, 628, 1899.
39) Baur, Eders Jahrbuch **1904**, 609.
40) Heyer, Dissertat. Leipzig, bei Glausch, 1902.
41) H. Weisz, Ztschr. phys. Ch. **54**, 305, 1906.
42) Carey Lea, Sillim. Am. Journ. Sc. (3) **33**, 349, 1887.
43) Vergl. Zenker, Lehrb. d. Photochromie. Braunschweig 1900.
44) Wiener, Wied. Ann. **55**, 225, 1895.
45) Biltz u. V. Meyer, Ber. **22**, 725, 1889.
46) Kohlrausch u. Rose, Ztschr. phys. Chem. **12**, 234, 1893; Holleman, Ztschr. phys. Chem. **12**, 125, 1893.
47) Böttger, Ztschr. phys. Chem. **46**, 602, 1903.
48) Kohlrausch, Ztschr. phys. Chem. **50**, 356, 1905.
49) Böttger, Ztschr. phys. Chem. **56**, 93, 1906.
50) Abegg u. Cox, Ztschr. phys. Chem. **46**, 1, 1903; Ztschr. Elektrochem. **9**, 892, 1903.
51) Goodwin, Ztschr. phys. Chem. **13**, 645, 1894.
52) Thiel, Ztschr. anorg. Chem. **24**, 57, 1900.
53) Stas, Compt. rend. **73**, 998, 1871.
54) v. Cordier, Monatshefte f. Chem. **21**, 184, 655, 1900.
55) Jouniaux, Compt. rend. **129**, 883, 1899.
56) Jouniaux, Compt. rend. **132**, 1270, 1901.
56a) Vogel von Falckenstein, Ztschr. phys. Chem. **59**, 333, 1907.
57) Kane, Ann. chim. phys. **72**, 290.
58) Terreil, Compt. rend. **98**, 1279, 1884.
59) Isambert, Compt. rend. **66**, 1529, 1868.
60) Horstmann, Ber. **9**, 749, 1876.
61) Hitchcock, Sillim. Am. Journ. Sc. (3) **11**, 474, 1876.
62) Guntz, Compt. rend. **113**, 72, 1891.
63) Morren, Chem. News **18**, 112, 1868.
64) Luggin, Ztschr. phys. Chem. **23**, 577, 1896; Ed. Becquerel, Ann. chim. phys. (3) **9**, 263, 1843; Griveaux, Compt. rend. **107**, 837, 1888; Minchin, Phil. Mag. **31**, 207, 1891; M. Wildermann, Ztschr. phys. Chem. **52**, 209, 1905; **59**, 553, 703, 1907; **60**, 70, 1907.
65) Kohlrausch u. Dolezalek, Berl. Akad. Ber. **1901**, 101.
66) Bodländer u. Fittig, Ztschr. phys. Chem. **39**, 605, 1902.
67) Hellwig, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 183, 1900.
68) Jul. Thomsen, Thermochem. Untersuch. **3**, 381.
69) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **29**, 241, 1883.
70) Cordier, Monatsh. f. Chem. **22**, 707, 1901.
71) Potilitzin, Ber. **14**, 2044, 1881.
71a) Jouniaux, Compt. rend. **133**, 228, 1901.
72) Küster, Ztschr. anorg. Chem. **19**, 81, 1899; Thiel, Ztschr. anorg. Chem. **24**, 1, 1900.
72a) E. Cohen, Eders Jahrb. **1895**, 103.
73) Eder, Handbuch der Photogr. Teil III, Halle 1893.
74) Abegg u. Herzog, Arch. f. wiss. Photogr. **1**, 115, 1900; Baur u. Postius, Phys. Ztschr. **3**, 491, 1902.
75) Schaum, Arch. f. wiss. Photogr. **2**, 269, 1901; Chem. Ztschr. **1**, 183, 1901.
75a) Abegg, Arch. wiss. Phot. **1**, 268, 1899.
76) Schaum, Sitz.-Ber. d. Ges. z. Beförd. d. Naturwissensch. Marburg, 7. November 1900.
77) Bredig, Eders Jahrbuch **1895**, 19.
78) Danneel, Ztschr. phys. Chem. **33**, 415, 1900.
79) Mallard u. Le Chatelier, Compt. rend. **99**, 157, 1884.
80) Roozeboom, Heterogene Gleichgew. I, 128, 1901.
81) Bellati u. Romanese, Atti R. Ist. Ven. **6**, 1, 1883.
82) van't Hoff, Boltzmann-Festschrift. Leipzig, 1904, 239.
83) Kohlrausch, Wied. Ann. **17**, 642, 1882.
84) Tammann, Wied. Ann. **68**, 646, 1899.
85) Bodländer, Ztschr. phys. Chem. **27**, 55, 1898.

86) Berthelot, Compt. rend. **91**, 1024, 1880.
87) Thiel, Ztschr. anorg. Chem. **24**, 32, 1900.
87a) Steger, Ztschr. phys. Chem. **43**, 595, 1903.
88) Scholl, Wied. Ann. **68**, 149, 1899.
88a) Scholl, Photoelektr. Erscheinungen am feuchten Jodsilber. Habilitat.-Schrift. 1904.
89) Pissarjewsky, Journ. russ. phys. Ges. **35**, 1204, 1904; Zentralblatt 1904, I, 1314.
90) Peters, Ztschr. phys. Chem. **26**, 193, 1898.
91) Rammelsberg, Pogg. Ann. **73**, 80, 1848.
92) Jul. Thomsen, Pogg. Ann. **143**, 354, 497, 1871.
92a) Wagner, Verh. d. Vers. D. Ntf. u. Ärzte 1902, I, 69.
93) Morgan, Ztschr. phys. Chem. **17**, 533, 1895.
94) Bodländer u. Lucas, Ztschr. anorg. Chem. **41**, 192, 1904.
95) Euler, Ber. **36**, 1854, 1903.
96) Walden, Ztschr. anorg. Chem. **23**, 373, 1900.
97) Berthelot, Compt. rend. **77**, 388, 1873.
97a) E. Cohen, Z. phys. Chem. **18**, 61, 1895.
98) Küster u. Thiel, Ztschr. anorg. Chem. **33**, 139, 1903.
99) Thiel, Ztschr. phys. Chem. **43**, 669, 1903.
100) Wells u. Merriam, Am. chem. Journ. **28**, 265, 1902.
101) Foote, Ztschr. phys. Chem. **46**, 79, 1903.
102) Wöhler, Lieb. Ann. **114**, 119, 1860.
103) Wöhler, Lieb. Ann. **101**, 363, 1857.
104) Muthmann, Ber. **20**, 983, 1887.
105) von der Pfordten, Ber. **18**, 1407, 1887.
106) Rose, Pogg. Ann. **85**, 304, 1852.
107) Guntz, Compt. rend, **112**, 861, 1891.
108) Glaser, Ztschr. anorg. Chem. **36**, 9, 1903.
109) Guntz, Compt. rend. **128**, 996, 1899.
110) G. N. Lewis, Ztschr. phys. Chem. **55**, 449, 1906.
111) Berthelot, Compt. rend. **87**, 575, 667, 1878; Ann. chim. phys. (5) **15**, 186, 1878.
112) Rothmund, Ztschr. phys. Chem. **31**, 69, 1900.
113) Le Chatelier, Bull. soc. chim. (2) **48**, 342, 1887.
114) G. N. Lewis, Ztschr. phys. Chim. **52**, 310, 1905.
115) Noyes u. Kohr, Ztschr. phys. Chem. **42**, 336, 1903.
115a) Baeyer und Villiger, Ber. **34**, 749, 2769, 1901.
116) Mulda u. Heringa, Rendiconti **15**, 1; **16**, 57; **17**, 129, 1882—1884; Sulc, Ztschr. anorg. Chem. **12**, 89, 1896; Tanatar, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 331, 1901.
116a) M. Bose, Z. anorg. Chem. **44**, 249, 1905.
117) Spring, Bull. soc. chim. (2) **41**, 492, 1884.
118) Pélabon, Compt. rend. **126**, 1864, 1898.
118a) Hinrichsen und Watanabe, Wüllner-Festschrift, S. 214, 1905.
119) Bernfeld, Ztschr. phys. Chem. **25**, 72, 1898.
120) Bodländer, Ber. **36**, 2878, 1903.
121) Bodländer u. Eberlein, Ztschr. anorg. Chem. **39**, 208, 1904.
121a) Knox, Ztschr. Elektrochem. **12**, 477, 1906; Trans. Farad. Soc. **4**, 25. Febr. 1908.
122) Stanek, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 117, 1898.
123) Weinschenk, Ztschr. Krist. **17**, 486, 1890.
123a) Bellati und Romanese, Atti Ist. Ven. 1883; Bellati u. Lussana, ibid. [6] **7**, 1051, 1889.
123b) Baedeker, Ann. d. Phys. **22**, 749, 1907.
124) Sommerlad, Ztschr. anorg. Chem. **15**, 173, 1897; **18**, 420, 1898; Sénarmont, Ann. chim. phys. (3) **32**, 129, 1851; Wöhler, Lieb. Ann. **27**, 159, 1857; Berzelius, Pogg. Ann. **7**, 150, 1826.
125) Ditte, Compt. rend. **120**, 91, 1895.
126) Curtius u. Rissom, Journ. prakt. Chem. (2) **58**, 261, 1886.
127) Raschig, Lieb. Ann. **233**, 93, 1885.
128) Granger, Ann. chim. phys. (7) **14**, 5, 1898; Compt. rend. **124**, 896, 1897.
128a) Bredig und Usoff, Ztschr. Elektrochem. **3**, 116, 1896.
129) Berthelot, Compt. rend. **129**, 361, 1899; Lossen, Lieb. Ann. **272**, 139, 1893; Keiser, Amer. Journ. Soc. (4) **14**, 285, 1902; Plimpton, Chem. News **65**, 295, 1892.

130) Löb u. Nernst, Ztschr. phys. Chem. **2**, 948, 1888, nach Kohlrausch-Holborn, Leipzig 1898.
131) Wächter, Journ. prakt. Chem. **30**, 330, 1843.
132) Rammelsberg, Pogg. Ann. **124**, 386, 1865.
133) Rosenheim u. Liebknecht, Lieb. Ann. **308**, 40, 1899.
134) Liebig u. Wöhler, Ann. d. Pharm. **26**, 301, 1838.
134a) Dean, Journ. chem. soc. **85**, 1370, 1904.
135) Liebig, Ann. d. Pharm. **26**, 123, 1838.
136) Stas, Bull. de l'Acad. de Belg. (2) **9**, 322, 1860.
137) Drucker, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 361, 1901.
138) Euler, Ztschr. phys. Chem. **49**, 314, 1904.
139) Schulz, Pogg. Ann. **133**, 137, 1868.
139a) Richards und Jones, Ztschr. anorg. Chem. **55**, 72, 1907.
139b) Sackur, Privatmitteilg. aus einer demnächst erscheinenden Arbeit.
140) Mitscherlich, Pogg. Ann. **12**, 141, 1828.
141) Rose, Pogg. Ann. **20**, 153, 1830.
142) Svensson, Ber. **4**, 713, 1871.
143) Lenz, Ann. d. Chem. u. Pharm. **40**, 94, 1841.
144) Barth, Ztschr. phys. Chem. **9**, 176, 1892.
145) Rosenheim u. Steinhäuser, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 72, 1900.
146) Hissink, Ztschr. phys. Chem. **32**, 543, 1900.
147) Rudorff, Pogg. Ann. **145**, 606, 1872.
148) Middelberg, Ztschr. phys. Chem. **43**, 313, 1903.
149) Kremers, Pogg. Ann. **92**, 499, 1854.
150) Tilden u. Shenstone, Phil. Trans. **175**, 23, 1884.
151) Étard, Ann. phys. chim. (7) **2**, 526, 1894.
152) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen. Berlin 1905, Tab. 176.
153) Roozeboom, Amsterd. Akad. Ber. **1902**, 371.
154) Eder, Journ. prakt. Chem. (2) **17**, 44, 1878.
155) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161, 1885; nach Kohlrausch-Holborn, Leipzig 1898.
156) J. H. van't Hoff, Ztschr. phys. Chem. **18**, 300, 1895.
156a) F. Kohlrausch, Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **42**, 1026, 1901. — Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 288, 625, 628, 1902.
157) Mailfert, Compt. rend. **94**, 860, 1882.
158) Senderens, Compt. rend. **104**, 175, 1887.
159) Marchlewsky, Ber. **24**, 2269, 1891.
159a) Reinders, Ztschr. phys. Chem. **54**, 607, 1906. — Ebenda **42**, 225, 1902. — Ogg, Ebenda **27**, 285, 1898.
160) Reychler, Journ. de chim. phys. **1**, 345, 1903.
161) Retgers, Ztschr. phys. Chem. **4**, 608, 1889.
162) van Eyck, Amsterdam. Akad. Ber. **1900**, 543.
163) Ussow, Ztschr. anorg. Chem. **38**, 423, 1904.
163a) Naumann, Ber. **32**, 1003, 1899.
163b) Naumann, Ber. **37**, 4328, 1904.
163c) Scholl und Steinkopf, Ber. **39**, 4393, 1906.
163d) Burke und Donnan, Journ. chem. soc. **85**, 555, 1904.
164) Fischer, Pogg. Ann. **74**, 120, 1848.
165) Abegg u. Pick, Ber. **38**, 2571, 1905; Z. f. Elektrochem. **12**, 592, 1906; Ztschr. anorg. Chem. **51**, 1, 1906.
166) Naumann u. Rücker, Ber. **38**, 2292, 1905.
167) Reychler, Ber. **16**, 2425, 1883.
168) Divers, Journ. chem. soc. **75**, 95, 1899; Kirschner, Ztschr. anorg. Chem. **16**, 424, 1898; Hantzsch u. Kaufmann, Lieb. Ann. **292**, 317, 1896.
169) Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 253, 1849.
170) Philipp, Ber. **16**, 749, 1883.
171) Hurtzig u. Geuther, Lieb. Ann. **111**, 168, 1859.
172) Santos, Chem. News **38**, 94, 1878.
173) Abegg u. Schäfer, Ztschr. anorg. Chem. **45**, 293, 1905.

174) Otto Mayer u. Autenrieth, Ber. **35**, 2057, 1902; **36**, 1740, 1903, vgl. auch Spitalsky, Ztschr. anorg. Chem. **54**, 311, 1907.

175) Abegg u. Cox, Ztschr. phys. Chem. **48**, 725, 1904.

176) Joulin, Ann. chim. phys. (4) **30**, 260, 1873.

176a) Colson, Compt. rend. **132**, 467, 1901.

177) Raupenstrauch, Monatshefte d. Chem. **6**, 585, 1885; Wright u. Thompson, Phil. Mag. (5) **17**, 288, 1884; **19**, 1, 1885; Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. **11**, 396, 1893; Goldschmidt, Ztschr. phys. Chem. **25**, 93, 1898.

178) Nernst, Ztschr. phys. Chem. **4**, 372, 1885.

178a) Arrhenius, Z. physik. Chem. **11**, 396, 1893.

179) Berthelot, Compt. rend. **77**, 24, 1873.

180) Bodländer, Ber. **36**, 3939, 1903.

Abgeschlossen im September 1907.

E. Baur.

Kolloidchemie des Silbers.

Kolloides Silber. In allen Fällen, in denen bei Reduktion eines Silbersalzes nicht grauer Silberschwamm entsteht, sondern entweder eine grüne, violette, braune, rote oder gelbe Färbung der Flüssigkeit oder ein ebenso gefärbter oder auch feiner schwarzer Niederschlag zu bemerken ist, ist das Hydrosol oder das Gel des Silbers entstanden. Dergleichen Färbungen sind bei Reduktion von Silbersalzen schon sehr frühzeitig bemerkt und als eine Besonderheit registriert worden. Man hat aber in den meisten Fällen geglaubt, daß es sich um ein Silberoxydulsalz oder, wenn freies Alkali zugegen war, um das Silberoxydul selbst handele. Es soll hier nur an die von Wöhler[1]) und später wiederholt von anderen studierte Reduktion von honigsteinsaurem resp. zitronensaurem Silber durch Wasserstoff bei 100° erinnert werden, welche ein schwarzes Produkt ergibt, das sich in Wasser mit tief braunroter oder bei Gegenwart von Ammoniak, ebenso auch beim Erhitzen der Flüssigkeit mit grasgrüner Farbe löst. Elektrolyte fällen aus dieser Lösung feste Körper aus, namentlich Salzsäure erzeugt eine Substanz, der Wöhler zwar nicht eine bestimmte Zusammensetzung, aber v. Bibra[2]) die Formel Ag_4Cl_3 zuteilt. Alkalien fällen einen Niederschlag, der mit Ammoniak zum Teil in Lösung geht und Silber hinterläßt und von Wöhler für Silbersuboxyd angesehen wurde. Muthmann[3]) hat aber die kolloide Natur der die Lösung färbenden Substanz durch Dialysatorversuche erwiesen; keine Spur der Färbung vermag die Membran zu durchdringen, es diffundiert nur Silbersalz, und der aus der roten Flüssigkeit ausgefällte Niederschlag ergab einen Silbergehalt von 98,8 Proz., also fast reines Silber. Alle übrigen durch anorganische und organische Reduktionsmittel erzeugten braunen Flüssigkeiten oder schwarzen Niederschläge sind ebenso von scharfen Analytikern und Beobachtern ihrer Suboxydsalznatur entkleidet worden und haben sich als Gemenge von metallischem Silber mit Silberoxyd oder anderen kolloiden Oxyden, die aus dem Reduktionsmittel entstanden sind, zu erkennen gegeben, sie sind also als dem Cassiusschen Goldpurpur analoge Substanzen anzusehen. Es braucht hier nur an die durch Manganosalze oder Ferrosalze entstehenden, von Rose[4]) als silbersuboxydhaltig angesehenen Präparate, und an die durch alkalische antimonigsaure Salze oder durch alkalische Zinnoxydulsalze entstehenden, von Pillitz[5]) ihrer wahren Natur nach erkannten Körper erinnert zu werden. Die letzte der genannten Adsorptionsverbindungen eines Oxyds mit metallischem Silber verdient deshalb noch besonderes Interesse, weil sie dem Cassiusschen Zinnsäuregoldpurpur am nächsten steht und ein Zinnsäuresilberpurpur ist, der nicht nur als Gel, sondern wie der Cassiussche Purpur auch als Hydrosol

erhalten worden ist. Lottermoser[6]) hat nämlich nicht in alkalischer, sondern bei Gegenwart von zitronensaurem Ammonium in schwach ammoniakalischer Lösung die Reduktion von Silbernitrat mit Zinnchlorür durchgeführt und einen schwarzvioletten Niederschlag erhalten, der sich in Wasser zu einem tiefbraunen Hydrosole löst, welches, genau so wie es Zsigmondy beim Cassiuspurpur gelungen ist, mit denselben Eigenschaften und mit derselben quantitativen Zusammensetzung durch Mischung des Hydrosols der Zinnsäure mit dem Carey Leaschen Hydrosol des Silbers erhalten werden kann.

Das Hydrosol des Silbers entsteht nun nach den Forschungen Carey Leas[7]) durch Reduktion von Silbernitrat mit Ferrosalz, wenn dieses nicht als Ferrosulfat, sondern als Komplexsalz mit einer organischen, hydroxylhaltigen Säure, am besten Zitronensäure, angewandt wird. Es bildet sich bei dieser Reaktion, die in sehr konzentrierter Lösung ausgeführt wird, ein blaulilaer Niederschlag, der bald mehr stahlblau wird und sich in Wasser zu einem tiefblutroten Hydrosol verteilt, welches zwar noch viel Eisen und zitronensaures Salz enthält, nach einer Methode von E. A. Schneider[8]) aber weitgehend gereinigt werden kann, ohne seine Hydrosolnatur einzubüßen. Zu dem Zwecke wird der sorgfältig abfiltrierte Niederschlag wieder mit wenig Wasser aufgenommen, und das so entstandene Rohhydrosol mit Alkohol versetzt, bis sich ein Niederschlag gebildet hat. Dieser wird mit Hilfe eines porösen Tonfilters möglichst stark abgesaugt und gibt dann mit Wasser ein mehr kaffeebraunes Hydrosol, welches bedeutend reiner ist, d. h. auf Silber bezogen, nur noch 0,3 Proz. Eisen enthält. Schneider[9]) hat dann auch ein Alkosol des Silbers gewinnen können entweder durch Lösen des nach der Alkoholfällung entstandenen, abgesaugten Niederschlags in Alkohol (?) oder durch Dialyse des Hydrosols in Alkohol mit fallendem Wassergehalt bis endlich in absoluten Alkohol. Es entstehen so weinrote bis grüne alkoholische Flüssigkeiten, die ungefähr 0,2 Proz. Silber und immer noch 0,5 Proz. Wasser enthalten. Auch kann aus dem Alkosol durch Äther ein Niederschlag gefällt werden, der selbst nach dem Trocknen noch mit Wasser ein braunes Hydrosol liefert. Endlich konnte Schneider[9a]) auch ein Glyzerosol des Silbers durch Mischen des Alkosols mit Glyzerin und Abdunsten des Alkohols über Schwefelsäure gewinnen. Es zeigt dieses Glyzerosol besondere Beständigkeit. Lottermoser (unveröffentlichte Angabe) fand, daß auch durch Mischung des Hydrosols mit Glyzerin und Abdestillation des Wassers im Vakuum leicht ein tiefbraunes, höchst beständiges Glyzerosol erhalten werden kann. Daß nun in den braunen Flüssigkeiten und in den aus diesen erzeugten Niederschlägen wirklich metallisches Silber und kein Oxyd oder Hydrid desselben enthalten ist, geht aus folgenden Untersuchungen Carey Leas und Pranges[10]) hervor. Zunächst geht bei der Dialyse der gefärbten Flüssigkeit keine Spur der färbenden Substanz durch die Membran, ein Beweis für die kolloide Natur derselben. Dann hat Carey Lea sein Produkt zunächst wiederholt mit Ammoniumnitrat gefällt und wieder mit Wasser aufgenommen, endlich das Ammoniumnitrat aus dem gefällten Produkt durch verdünnten Alkohol ausgewaschen, wobei allerdings das Gel entsteht, und hat so einen Körper mit 97 Proz. Silber erhalten. Dann hat er die Hälfte seines frisch bereiteten Produktes mit Wasser gelöst und den nicht gelösten Rest mehrere Male mit Wasser eingedampft, wonach sich zeigte, daß keine Spur von Zitronensäure mehr in dem letzteren vorhanden war, diese also nicht chemisch mit dem

Silber verbunden sein konnte. Prange dagegen hat seine gereinigte Substanz erhitzt, dabei den Gewichtsverlust bestimmt, die entweichenden Gase gesammelt und den Rückstand analysiert. Es zeigte sich, daß der Rückstand aus Silber und wenig Eisenoxyd bestand und nur eine so minimale Menge von Gas gesammelt werden konnte, daß von einem Oxyd oder gar Hydrür des Silbers nicht die Rede sein kann, da sich nach dem Gewichtsverluste das 19fache Volumen Sauerstoff oder gar das 300fache Volumen Wasserstoff hätte ergeben müssen.

Übrigens läßt sich ebenso wie beim Gold in höchst verdünnten ammoniakalischen Silbernitratlösungen, die schon das Reduktionsmittel Formaldehyd enthalten, aber für sich vollkommen unverändert bleiben, die Reduktionsreaktion einleiten durch Einbringen von Keimen[11]), indem man wenige Kubikzentimeter eines Goldhydrosols zufügt. Dabei bleiben die gebildeten Silberteilchen um so kleiner, das Hydrosol also erscheint im auffallenden Lichte um so klarer, je kleinere und je mehr Keime in das Reduktionsgemisch hineingelangen, da nur die eingebrachten Keime als Kondensationskerne, an die sich das reduzierte Silber anlagert, fungieren.

Von besonderem Interesse ist aber noch die Darstellung des Silberhydrosols auf elektrischem Wege durch Zerstäubung der Kathode. Diese Methode ist zuerst von Bredig[12]) angegeben worden und beruht darauf, daß man mit Hilfe eines Gleichstroms von 110 Volt Klemmenspannung unter Zwischenschaltung eines Flüssigkeits- oder Lampenwiderstands in Leitfähigkeitswasser zwischen Silberdrähten von ca. 1 mm Dicke bei 4 bis 8 Amp. einen Lichtbogen erzeugt. Derselbe besitzt eine schöne grüne Farbe und gibt ein rotbraunes bis olivgrünes Hydrosol.

Dann hat Billitzer[13]) beobachtet, daß analog wie beim Quecksilber auch bei Elektrolyse einer 0,003 n. Silbernitratlösung mit 220 Volt und 0,3 bis 0,5 Amp. zwischen Platinelektroden an der Kathode neben Silberkristallen das Silberhydrosol mit dunkelgelber bis brauner Farbe auftritt. Dasselbe hält sich infolge der vorhandenen Elektrolyte nicht lange, kann aber natürlich durch Zusatz von Gelatine beständig gemacht werden. Die Bildung des Hydrosols gelingt um so besser, je größer die Kathode gewählt wird, und bleibt an drahtförmigen oder Quecksilberkathoden ganz aus. Billitzer führt diese Erscheinung auf eine Zerstäubung des Silbers, welches sich primär auf der Kathode abgeschieden hat, zurück, die um so leichter erfolgt, je größer die Kathode, d. h. je feiner verteilt das ausgeschiedene Metall und je rauher seine Oberfläche ist.

Endlich ist noch die Methode von The Svedberg[14]) zu nennen, die eine Erweiterung der Bredigschen Zerstäubung ist, indem unter sonst gleichen Bedingungen wie bei Bredig das Metall als zerschnittene Folie in die Flüssigkeit zwischen schwer zerstäubbare Elektroden, z. B. solche aus Eisen oder Aluminium, gebracht wird, so daß sich unter lebhafter Bewegung der Metallteilchen eine Unzahl von Lichtbögen bildet, während die Stromstärke minimal bleibt. So hat The Svedberg ein olivgrünes Methyl- und Äthylalkosol des Silbers dargestellt. Eine zweite Methode, die eine noch viel intensivere Zerstäubung bewirkt, beruht darauf, daß man die mit einem Kondensator versehene Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums (mit den Stromverhältnissen 10 Volt und 5 Amp. in der Primärleitung) mit den Elektroden verbindet und zwischen diese das Metall in granuliertem Zustand oder

als zerschnittenen Draht einbringt. Es hat dies den Vorteil, daß die Spannung neben Herabminderung der mittleren Stromstärke sehr stark erhöht wird, wodurch es auch möglich wird, sehr schwer zerstäubbare Metalle, wie das Aluminium, in ein Sol zu verwandeln. Das auf solche Art gewonnene Isobutylalkosol des Silbers besitzt im durchfallenden Lichte eine grünlichbraune Farbe, während die Oberfläche schwarz erscheint, ist aber nur 24 Stunden haltbar.

Es haben nun zuerst v. Meyer und Lottermoser[15]) erkannt, daß das Silberhydrosol durch gewisse Kolloidstoffe vor der Einwirkung von Elektrolyten, die sonst Gelbildung hervorrufen, geschützt werden kann, so daß diese ausbleibt, vorausgesetzt, daß das zugesetzte Kolloid selbst unempfindlich gegen den Elektrolytzusatz ist. Dieses Verhalten ist übrigens offenbar unbewußt schon früher von Carey Lea[16]) zur Darstellung des Silberhydrosols benutzt worden, indem er in alkalischer Lösung Silbersalze mit Dextrin bezw. Tannin reduzierte. Es entstehen auf diese Weise schon in der Kälte, da die Reduktionswirkung dieser organischen Verbindungen sehr groß ist, tiefbraune stark alkalihaltige Hydrosole, die bei der Neutralisation mit Säuren Gele entstehen lassen. Bemerkenswert hierbei sind die auftretenden Farben. Man kann ein kupferrotes Gel, welches bei längerem Waschen mit Wasser grün wird, erhalten; bringt man die Gele auf Papier, so trocknen sie mit den Komplementärfarben auf. Diese Erscheinung ist von verschiedenen Forschern, Schneider, Blake, Gutbier[17]) usf., bestätigt worden.

Später ist dann wiederholt die Schutzwirkung vieler organischer Kolloide dazu benutzt worden, höchst beständige Adsorptionsverbindungen des Silbers mit diesen, oft unter Ausnutzung der Reduktionswirkung der organischen Verbindungen darzustellen. In erster Linie ist hier das Paalsche[18]) Präparat zu nennen, welches mit Hilfe der alkalischen Spaltungsprodukte des Eiweißes erhalten wird. Durch Erhitzen des Paalschen Silberoxydpräparates entsteht das Silberhydrosol, indem ein Teil des organischen Kolloids Oxydation erleidet. Das Ende der Reduktion ist daran zu erkennen, daß Hydrazinhydrat nicht mehr Stickstoff entwickelt. Man erhält so eine tiefbraune Flüssigkeit, die durch Dialyse gereinigt und dann im Vakuum eingedampft werden kann, wobei schwarze Lamellen eines festen Hydrosols entstehen, die auch nach jahrelanger Aufbewahrung noch mit der ursprünglichen Farbe in Wasser löslich sind. Durch Zusatz von Säure, am besten Essigsäure, bildet sich ein reversibles Gel; es ist für sich in Wasser nicht mehr löslich, dagegen erzeugt wenig Ammoniak oder Alkali wieder das braune Hydrosol. Paal hat auf diese Weise Präparate mit bis zu 93 Proz. steigendem Silbergehalt darstellen können. Doch soll nicht verschwiegen werden, daß diese höchst silberreichen Substanzen weniger beständig sind, als die silberärmeren Körper.

Gutbier hat mit seinem Mitarbeiter Hofmeier[19]) als Schutzkolloid Gummiarabikum angewendet und durch Variation der Konzentration und des Reduktionsmittels verschieden gefärbte Hydrosole darstellen können. Phenylhydrazinsulfat erzeugt meist ein dunkelgrünes, Hydrazinhydrat dagegen und unterphosphorige Säure ein rotes oder rotbraunes Hydrosol. Hydroxylaminchlorhydrat eignet sich wegen seines Gehaltes an Chlorionen weniger zur Verwendung als Reduktionsmittel.

Nachdem v. Meyer und Lottermoser schon 1897 hervorgehoben hatten, daß bei Gegenwart von Eiweiß durch Reduktion einer alkalischen Silbernitratlösung mit Traubenzucker eine tief rotbraune Lösung entsteht, hat

der letztere[20]) später noch eine ganze Reihe von organischen Schutzkolloiden angegeben, die zur Darstellung des Hydrosols Verwendung finden können und sämtlich selbst gleichzeitig als Reduktionsmittel in alkalischer Lösung dienen. Es sind dies Eiweiß, Stärke, Gelatine (Lobry de Bruyn[21])), Agar, Hautpulver usf.

Henrich[22]) hat in natriumacetathaltiger, also sehr schwach alkalischer Lösung mit Pyrogallol reduziert und ebenfalls eine hellbraunrote Flüssigkeit erhalten, die im auffallenden Lichte stark getrübt erscheint und auch nach der Dialyse nur wenige Wochen haltbar ist. Dann hat Garbowski[23]) systematisch die höherwertigen Phenole, Phenolsäuren, Aldehyde und Phenolaldehyde auf ihre Fähigkeit hin untersucht, kolloide Metalle zu erzeugen. Er hat dabei gefunden, daß hierzu besonders Pyrogallol, Phloroglucin, die Gallussäure und das Tannin befähigt sind. Es entstehen namentlich leicht in der Wärme Hydrosole. Wie Castoro[24]) gefunden hat, eignet sich auch Akrolein als Reduktionsmittel in alkalischer Lösung, führt aber nur bei Gegenwart von Gelatine in der Hitze zu einem braunen Hydrosol, das bei Anwesenheit von wenig Gelatine leicht ein violettes Gel abscheidet.

Auch anorganische Kolloide können außer der schon erwähnten Zinnsäure die Rolle des Schutzkolloids übernehmen, wie Küspert[25]) gezeigt hat. So kann man bei Gegenwart von reinem Wasserglas, welches Formaldehyd als Reduktionsmittel enthält, leicht durch Zufügung von Silbernitratlösung grüne, gelbrote bis rotbraune und braune Hydrosole erhalten. Die Geschwindigkeit der Reaktion wächst dabei durch Belichtung und Steigerung der Temperatur. Die Farbe wird wesentlich durch die Konzentration der Wasserglaslösung und die Reduktionstemperatur bestimmt. Mit konzentrierter Wasserglaslösung entstehen grüne, mit verdünnter stets braune Hydrosole. Es ist gar kein Zweifel, daß hier die durch hydrolytische Spaltung des Wasserglases in der Lösung befindliche Kieselsäure die Rolle des Schutzkolloids spielt. Es muß demnach in konzentrierter Wasserglaslösung, in der natürlich die Hydrolyse viel geringer ist als in verdünnter Lösung, ein weniger vollkommenes Hydrosol (das grüne) entstehen, als in verdünnter stark hydrolytisch gespaltener Lösung. Doch ist hier auch eine untere Grenze zu erkennen, da eine gewisse Mindestmenge Wasserglas nötig ist, um die Schutzwirkung dem Silberhydrosol gegenüber auszuüben. 0,1 ccm Wasserglaslösung 1 : 10 hat z. B. in 50 ccm Lösung keine Schutzwirkung mehr, sondern das Silber scheidet sich als Spiegel ab.

Das Carey Leasche Silber ist nun wiederholt benutzt worden, die Eigenschaften des kolloiden Silbers im speziellen und der Hydrosole im allgemeinen, namentlich Elektrolyten gegenüber, zu studieren. Zunächst hat Carey Lea gefunden, daß viele Alkali- und Ammoniumsalze, und zwar die Nitrate, Sulfate und die organischer Säuren aus dem flüssigen Hydrosol das feste Hydrosol, welches ohne Mitwirkung anderer Agenzien mit Wasser wieder das flüssige Hydrosol ergibt, erzeugen, daß aber namentlich Schwermetallsalze das Gel bilden, welches also in Wasser unlöslich ist, daß endlich Säuren das Hydrosol und das Gel in gewöhnliches, graues, schwammiges Silber überführen, welches nicht mehr kolloid ist. Es ist vollkommen irreversibel, während das Gel durch Einwirkung mancher Salze bei nachheriger Wasserbehandlung wieder mehr oder weniger vollkommen in das flüssige Hydrosol übergeht. Als solche Salze sind alle die zu nennen, die das flüssige Hydrosol in das feste umwandeln. Ferner konnten v. Meyer und Lottermoser[26])

feststellen, daß alle Salze mit Anionen, welche schwer lösliche Silbersalze geben, also vor allem die Halogenalkalien irreversible Gele erzeugen, und daß die Chloride mit Metallionen, die einer Reduktion fähig sind, also $FeCl_3$, $HgCl_2$, $CuCl_2$ unter Reduktion zu Chlorüren Chlorsilber bilden, welches unter Umständen, nämlich dann, wenn das gebildete Chlorür schwer löslich und amorph ist, im Hydrosolzustande, namentlich bei Verwendung verdünnter Salzlösung bleibt. Dumanski[27]) hat diese Befunde bestätigt, fügt aber noch hinzu, daß manche Schwermetallsalze, die keine noch niedere Oxydationsstufe besitzen, zu Metall reduziert würden, wie z. B. HgCl, CuCl, $FeSO_4$.

Prange[10]) hat weiter nachgewiesen, daß sowohl beim Übergang des Hydrosols ins Gel als auch bei Verwandlung des Gels in gewöhnliches Silber Wärme frei wird, ein Zeichen dafür, daß die beiden erstgenannten Produkte einen höheren Energieinhalt (das Hydrosol den höchsten) als gewöhnliches Silbermetall besitzen, ohne Zweifel deshalb, weil zur Erreichung des feinverteilten Zustandes, wie er im Gel und noch mehr im Hydrosol vorliegt, ein beträchtlicher Energieaufwand notwendig ist. Daß diese Annahme eines feinverteilten Zustandes, d. h. einer enormen Oberflächenentwickelung, richtig ist, geht nun unmittelbar zunächst aus den quantitativen Fällungsversuchen mit Säuren verschiedener Stärke hervor, die v. Meyer und Lottermoser[26]) angestellt haben. Es zeigte sich nämlich, daß, vorausgesetzt gleiche Hydrosolkonzentration und -menge, die Menge der zuzusetzenden Säuren (bei äquivalenter Konzentration derselben), um in gleicher Zeit Ausfällung zu erzielen, umgekehrt proportional ihren Affinitätsgrößen und auch der Konzentration der Säure und des Hydrosols ist. Diese Gesetzmäßigkeit stimmt vollkommen mit der von Bodländer[28]) bei der Fällung von Kaolinsuspensionen, also unzweifelhaft heterogenen Gebilden, mit Säuren gefundenen überein.

Die weitere quantitative Prüfung der Elektrolytwirkung auf das Carey Leasche Silberhydrosol ergab nun, daß alle Salze, welche das feste Silbersol aus dem flüssigen erzeugen, unter gleichen Bedingungen, das ist äquivalenter Konzentration ihrer Lösungen und gleicher Menge Silbersol, in gleicher und zwar ziemlich beträchtlicher Menge zugesetzt werden müssen, um gerade Fällung hervorzurufen, während die das Gel erzeugenden Salze schon in viel geringerer Quantität ihre Wirkung tun. Namentlich energisch wirken hier die Salze mit mehrwertigen Kationen. Und das ist auch nicht verwunderlich, da das Silberhydrosol wie alle Metallsole negativ geladen ist, also im elektrischen Potentialgefälle nach der Anode wandert. Diese Wanderungsrichtung ist von vielen Forschern, Schneider, Spring[29]), Linder und Picton[30]), Bredig[12]), Lottermoser, nachgewiesen worden, dabei scheidet sich das Silber als schwarzer Schlamm auf der Anode ab, der von Wasser mit grüner Farbe aufgenommen wird. Es ist also offenbar durch die Abscheidung in die weniger beständige Form übergegangen. Barus und Schneider[31]) haben sich wohl am eingehendsten mit diesem Verhalten beschäftigt, sie stellen fest, daß dem Silber nur eine minimale Leitfähigkeit eigen ist, die sie den Verunreinigungen durch Elektrolyte zuschreiben.

Weiter ist dann neuerdings von Burton[32]) das Verhalten der nach Bredig dargestellten Metallsole namentlich gegen den elektrischen Strom untersucht worden. Die ultramikroskopische Messung eines in 100 ccm 6,8 mg Ag enthaltenden Hydrosols ergab eine Zahl von $3 \cdot 10^8$ Teilchen in 1 ccm, wonach sich der Radius eines Teilchens zu $1,7 \cdot 10^{-5}$ cm

berechnet, wenn man für die Dichte der Teilchen 10,5 annimmt. Die Teilchen zeigten sich negativ geladen und ihre Geschwindigkeit in einem Potentialgefälle von 1 Volt pro Zentimeter betrug $23{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm pro Sekunde bei 18°. Die Wanderungsgeschwindigkeit hängt stark von der Viskosität der Flüssigkeit ab, so zwar, daß sie mit Zunahme derselben abnimmt, so daß mit Zunahme der Temperatur auch die Wanderungsgeschwindigkeit zunimmt. Burton gelang es nicht, auch in Alkoholen Silbersole (ebensowenig wie Sole anderer Edelmetalle) durch elektrische Zerstäubung zu gewinnen. Er erklärt diesen Mißerfolg aus der Unfähigkeit dieser Alhohole, Wasserstoffionen zu bilden, die zur Erzeugung der negativen Ladung der Edelmetallsole notwendig seien (Bildung der Doppelschicht). Dagegen konnten die Edelmetalle, also auch Silber, in Äthylmalonat zu Solen zerstäubt werden, und Burton schiebt dies auf die Fähigkeit des Lösungsmittels, Wasserstoffionen zu bilden. Indessen ist die Vorstellung des Verfassers von der Erzeugung der Ladung der Teilchen so wenig klar und einwandfrei, daß hier nicht näher auf dieselbe eingegangen werden kann. Er hat aber dann die Leitfähigkeiten der verschiedenen von ihm durch elektrische Zerstäubung dargestellten Metallsole gemessen. Dabei ermittelte er die spezifische Leitfähigkeit des Silberhydrosols zu $19{,}0 \cdot 10^{-6}$, des Silbersols in Malonsäureäthylester zu $0{,}1 \cdot 10^{-6}$. Ferner hat er mit Hilfe der Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeit und der gefundenen Wanderungsgeschwindigkeit die Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit berechnet, die für Silber und Wasser —0,036, Silber und Äthylmalonat —0,040 Volt beträgt.

Die elektrische Leitfähigkeit der aus den schutzkolloidfreien Silberhydrosolen nach Carey Lea und aus den ihnen entsprechenden Gelen bereiteten Spiegel auf Glas oder Papier und ihre Beeinflussung durch Feuchtigkeit, Salzlösungen, Erwärmung usf. ist von verschiedenen Forschern studiert worden.[33]) Wenn auch die Erklärung der Erscheinungen verschieden, zum Teil sogar widersprechend ausgefallen ist, so sind diese selbst doch wenigstens ziemlich übereinstimmend gefunden worden. Die Spiegel leiten für sich den Strom nur sehr schlecht, um so schlechter, je weniger Elektrolytverunreinigungen beigemengt sind. Durch Zuführung von Feuchtigkeit wird der Widerstand erhöht, dagegen durch Temperaturerhöhung, Lichtwirkung, endlich Einwirkung von Salzlösungen herabgemindert, meist bis zu einem konstant bleibenden Maximum der Leitfähigkeit. Diese Zustandsänderungen der Silberspiegel sind irreversibel. Sie haben ihren Grund einzig und allein in einer Veränderung der Molekularaggregation in den unzusammenhängenden Teilchen. Es ist klar, daß der Widerstand um so größer sein muß, je kleiner die Teilchen sind, da dann der Zusammenhang am schlechtesten ist, und daß derselbe abnehmen muß in dem Maße, als ein Zusammentreten der kleinen Teilchen zu größeren Komplexen stattfindet, ein Vorgang, der durch die bezeichneten Einwirkungen Platz greift. Daß ein überspringender Funke die Leitfähigkeit bedeutend erhöht, ist ohne weiteres einleuchtend: durch ihn findet eine Zusammenschweißung der einzelnen Komplexe statt. Das größte Verdienst, zur Klärung dieser Verhältnisse beigetragen zu haben, gebührt ohne Zweifel Barus und Schneider.

Kholodny[34]) hat versucht, die Dichte des im Carey Leaschen Hydrosol enthaltenen Silbers dadurch zu bestimmen, daß er die Dichte des Hydrosols ermittelte, dann mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff das

Silber ausfällte, und die Dichte des silberfreien Mediums nach Anbringung einer Korrektur für den gelösten Schwefelkohlenstoff bestimmte. Die Dichte des Silbers wurde so zu 10,62, d. i. im Mittel gleich mit der gewöhnlichen Silbers gefunden. Ganz fehlerfrei ist indessen die Methode kaum.

Zum Schluß ist noch anzuführen, daß auch das Silberhydrosol, wenn auch nicht so ausgesprochen, wie das des Platins und des Goldes, katalytische Eigenschaften besitzt, die von Mac Intosh[35]) H_2O_2 gegenüber untersucht worden sind. Es braucht hier aber nicht näher auf diese Arbeit eingegangen zu werden, da die Prinzipien der Reaktion dieselben sind, wie beim Platin, bei dem ausführlich Bericht erstattet werden soll.

Es ist nur als Besonderheit hervorzuheben, daß in saurer oder neutraler Lösung das Silberhydrosol bald seine Wirksamkeit einbüßt, offenbar infolge Bildung von Superoxyd. Desgleichen vermindert das neutrale Hydrosol beim Stehen infolge Alterns seine katalytischen Eigenschaften. In alkalischer Lösung tritt diese Erscheinung nicht auf, hier wird die katalytische Wirkung wie die des Goldes und Platins bis zu einem Maximum erhöht. Die Ordnung der Reaktion tritt nicht deutlich hervor. Ein Zusatz von Stoffen, die mit Silber Verbindungen geben, setzt die katalytische Wirkung herab, Quecksilbersalze dagegen erhöhen dieselbe offenbar durch Bildung metallischen Quecksilbers.

Die schon durch Elektrolytwirkung erkannte Heterogenität der Silberhydrosole wird nun unmittelbar durch optische Versuche, z. B. durch den Tyndallschen Versuch oder durch das Ultramikroskop bewiesen. Zsigmondy[36]) hat nachgewiesen, daß im Silberhydrosol eine Unzahl von Beugungsscheibchen, die höchst mannigfaltige Farben, rötlich, grünlich, bläulich, gelblich, aufweisen, zu erkennen sind, welche sich in lebhafter Bewegung befinden. Die Färbung der Teilchen ist unabhängig von der Färbung des Silberhydrosols, d. h. sowohl im roten, braunen als grünen Hydrosol dieselbe. Jedenfalls enthält aber das grüne Hydrosol größere Teilchen als die anderen, da erst durch Elektrolyteinwirkung dieses aus dem braunen entsteht, wie sich aus Wöhlers, Muthmanns und Lottermosers Versuchen ergibt.

Eine eingehende optische Untersuchung einiger Hydrosole, unter anderen auch desjenigen des Silbers, haben wir übrigens Ehrenhaft[37]) zu verdanken, der nachwies, daß das Maximum der Lichtabsorption bei einem nach Bredig dargestellten Hydrosole, welches im durchfallenden Lichte braun erscheint, bei der Wellenlänge $\lambda = 380\,\mu\mu$ liegt, während in einem braunen Hydrosole, welches einen Stich ins Grüne aufweist, dieses Maximum nach $\lambda = 400 - 479\,\mu\mu$ hinaufrückt. Weiter untersuchte Ehrenhaft die Lichtpolarisation, welche durch die Silberteilchen hervorgerufen wurde, deren Größe durch Einhaltung peinlicher Versuchsbedingungen bei der Darstellung (Anwendung von Wasser mit der Leitfähigkeit $1 - 2 \cdot 10^{-6}$, Abhaltung jeglicher Verunreinigung durch die Atmosphäre und Glasgefäße) unter der der Lichtwellen gehalten werden konnte. Er fand, daß das Licht teilweise planpolarisiert ist, so zwar, daß das Maximum der Polarisation bei 110^0 gegen den einfallenden Strahl liegt, welches mit zunehmender Größe der Teilchen, die schon bei längerem Stehen des Hydrosols eintritt, verschwindet. Er konnte so ausgezeichnet die Theorie von J. J. Thomson bestätigen, welche fordert, daß das Maximum der Polarisation des Lichtes durch eine Metallkugel, deren Durchmesser klein ist gegen die Wellenlänge des Lichtes, bei einer Neigung von 120^0 gegen den einfallenden Strahl liegt. Die Theorie

fordert ferner, daß die Metallteilchen durch die auftreffenden Lichtwellen zum Mitschwingen angeregt werden (optische Resonanz) und zwar schwächer oder stärker, je nachdem die Periode der Eigenschwingung der Teilchen der Periode des einfallenden Lichtes ferner oder näher liegt. Es wird dann ein Maximum dieser Resonanz eintreten, wenn beide Schwingungsperioden gleich sind. Dann wird auch die Absorption des Lichtes bei dieser Wellenlänge ihr Maximum erreichen. Hiernach ist es nun möglich, die Größe des mittleren Radius der als Kugeln gedachten Metallteilchen zu berechnen, der sich für das braune Hydrosol zu $38 \cdot 10^{-7}$, für das grünbraune zu $40—48 \cdot 10^{-7}$ cm ergibt, wodurch aber das Vorhandensein kleinerer Teilchen durchaus nicht ausgeschlossen wird. Es scheint also doch, daß oft ein Zusammenhang zwischen Farbe und Teilchengröße besteht, und zwar besitzen die kleinsten Teilchen die gelben Sole, steigend größere Teilchen die blutroten, braunen, violetten und endlich die größten die grünen Hydrosole, da durch Elektrolytwirkung sowohl als auch durch Altern der Sole diese Stufenfolge durchlaufen wird. Es soll deshalb der von einigen Forschern vertretenen Ansicht hier nicht beigestimmt werden, daß verschiedenfarbige Silbermodifikationen unterschieden werden.

Neuerdings hat denn auch Gallagher[38]) sehr wahrscheinlich gemacht, daß man in den verschiedenfarbigen Silberhydrosolen keine allotropen Modifikationen annehmen darf, da schon mit zunehmender Schichtdicke desselben Hydrosols die Farbe sich von blau nach rot verschiebt. Es ist also die Farbe keine Brechungserscheinung, sondern die Folge einer auswählenden Absorption. Ebenso hat auch Maxwell Garnett[39]) nachgewiesen, daß Metallteilchen von Lichtwellenlänge Farben hervorrufen, die sich mit dem Brechungsexponenten des Mediums ändern und ebenso von der Größe der Teilchen abhängig sind. Es ist also falsch, allotrope Modifikationen des Metalls anzunehmen.

Es ist nun aber durchaus nicht allgemein anerkannt worden, daß alle beschriebenen Hydrosole metallisches Silber enthalten. Es muß kurz auf diese Einwendungen eingegangen werden, um die Haltlosigkeit derselben nachzuweisen. Namentlich Hanriot[40]) hat in bezug auf Ableugnung der Existenz des kolloiden Silbers in vielen Präparaten ganz Erstaunliches geleistet. Er behauptet, daß das Collargol- (ein dem Paalschen Präparate sehr nahestehendes Handelsprodukt) und das Paalsche Silber nichts weiter als Alkalisalze einer Collargolsäure seien, die mit Schwermetallsalzen die entsprechenden schwerlöslichen Salze dieser Säure, mit Säuren und durch Elektrolyse die Collargolsäure selbst ergeben. Abgesehen nun, daß die Annahme direkt absurd genannt werden muß, eine organische »Verbindung« mit 93 Proz. Silbergehalt konstruieren zu wollen, beweist schon die einfache Tatsache, daß das Silber als metallisches Silber reagiert, d. h. mit gelösten Halogenen die entsprechenden Halogensilber erzeugt, sich mit $HgCl_2$, $FeCl_3$ zu Chlorsilber und $HgCl$, $FeCl_2$ umsetzt[41]), ohne daß die Gesamteigenschaften des Präparates auch nur die geringste Änderung erleiden, daß in diesen Präparaten nichts anderes vorliegt, als Adsorptionsverbindungen des Silberkolloids mit organischen Kolloiden, mag man diese als wahre Salze betrachten oder nur als Kolloide, die durch Säuren und Salze mit mehrwertigem Kation koaguliert, durch Alkalien wieder peptisiert werden.

Ganz die gleiche Betrachtung gilt auch für das Küspertsche Präparat,

welches Hanriot als ein Alkalisalz der Silicargolsäure bezeichnet, das mit CO_2 eine Fällung gibt (nach Hanriot die freie Silicargolsäure), die in verdünntem Alkali zu dem ursprünglichen Hydrosol zurückgeführt wird, während konzentrierte Alkalien einen schwarzen unlöslichen Niederschlag erzeugen. Hier liegen die Verhältnisse nun viel einfacher, da seit Graham das Verhalten des Kieselsäuresols bekannt ist. Dieses wird durch CO_2 gefällt, aber durch geringe Mengen Alkali peptisiert. Dem Silber gegenüber fungiert die Kieselsäure als Schutzkolloid. Dieses wird aber weggenommen durch sehr starke Alkalien, da dann die Hydrolyse fast bis auf Null herabgedrückt wird.

Wir haben eben in allen diesen Präparaten wieder hervorragende Beispiele, wie bei Kolloidgemischen die Eigenschaften des einen Kolloids auch auf das andere übergehen, und naturgemäß gerade die Eigenschaften des beständigeren der beiden Kolloide am meisten in die Erscheinung treten.

Endlich ist auch das Bredigsche Silberhydrosol nicht ganz unangefochten geblieben. Blake[42]) hat die Versuche wiederholt und hat festgestellt, daß durch Eintauchen zweier Silberelektroden in Wasser bei einer Spannung von 110 Volt dann die Anode angegriffen wird und das Wasser sofort alkalische Reaktion annimmt, wenn man die Bildung eines Lichtbogens vermeidet. Dann bedeckt sich die Anode mit Superoxyd, wodurch der Vorgang in Stockung gerät. Blake nimmt nun an, daß auch bei dem Bredigschen Versuche sich im Wasser bestimmte Silberverbindungen bilden. Indessen muß darauf hingewiesen werden, daß ja Bredig gerade auf die Bildung eines Lichtbogens ausgegangen ist und zahlenmäßig nachgewiesen hat, daß hierbei die Kathode an Gewicht verliert, während die Anode eher schwerer wird, was Bredig sehr richtig daraus erklärt, daß Silberteilchen an die Anode gelangen und dort festgeschweißt werden.

In neuester Zeit hat Kohlschütter[42a]) bei Gelegenheit der Nachprüfung einer von Berthelot[42b]) und Colson[42c]) beobachteten und als Verflüchtigung von Silber im Wasserstoffstrome gedeuteten Erscheinung gefunden, daß eine Lösung von Silberoxyd in Wasser von geringer Leitfähigkeit ($\varkappa_{25} \cdot 10^6 = 1{,}6$ bis $2{,}5$), die als Bodenkörper überschüssiges Silberoxyd enthält, durch gasförmigen Wasserstoff in Glasgefäßen derart reduziert wird, daß das Silber teils als Spiegel am Glase, teils als Hydrosol in der Flüssigkeit auftritt. Am geeignetsten ist eine Versuchstemperatur von 50^0 bis 60^0; bei niederer Temperatur ist die Reduktionsgeschwindigkeit zu klein und bei höherer werden entweder gar keine oder nur höchst unbeständige Hydrosole erhalten. Die Reaktion geht nur an der Gefäßwandung vor sich, es muß aber ein bestimmtes Verhältnis zwischen Gefäßwandung und Flüssigkeitsvolumen eingehalten werden, weil eine zu große Fläche der Wandung eine allzu große Spiegelbildung bedingt, desgleichen muß auch für Bewegung Sorge getragen werden, da offenbar eine schnelle Entfernung der an der Wandung entstehenden Silberteilchen von derselben ihre Zusammenlagerung zu einem Spiegel zugunsten der Hydrosolbildung vermindert. Merkwürdigerweise hängt die Farbe des Hydrosols von der Natur des verwendeten Glases ab, ohne daß die Ursache hierfür in gelöster Glassubstanz gefunden worden wäre. In Gefäßen aus gewöhnlichem Glase oder Quarz werden gelbbraune, im auffallenden Lichte grau bis grauschwarz getrübt erscheinende, in Gefäßen aus Jenenser Glas rote, rotbraune, violette bis blaue, im auffallenden Lichte

dunkelgrau bis olivgrün schimmernde Hydrosole erhalten. In Platingefäßen entsteht überhaupt kein Hydrosol, sondern es scheidet sich kristallinisches Silber an den Gefäßwänden aus. Hierdurch ist es möglich, das im Glasgefäß gewonnene Hydrosol weitgehend von überschüssigem Silberoxyd zu befreien. Durch genaue Analyse des Ag- und AgOH-Gehalts, verbunden mit Leitfähigkeitsbestimmungen vor und nach der Reinigung des Hydrosols im Platingefäße hat sich nun herausgestellt, daß zwar die Leitfähigkeit des Soles durch die Reinigung immer abnimmt, daß aber ein konstanter Wert der Leitfähigkeit erreicht wird, der bedeutend größer als der des verwendeten Wassers ist. Hand in Hand damit steht ein immer noch auch analytisch nachweisbarer Gehalt des gereinigten Soles an AgOH; derselbe ist verhältnismäßig groß und ziemlich gleich bei den in Quarzgefäßen und Gefäßen aus weichem Glas hergestellten Solen, sehr wechselnd und klein bei den in Jenenser Kolben bereiteten. Der Gehalt des Silbersoles an AgOH oder OH' ist offenbar wesentlich für die Existenz desselben. Auch in dem nach Bredig hergestellten Hydrosole konnte ein solcher nachgewiesen werden. Von Bedeutung ist ferner der Befund, daß mit fortschreitender Reinigung des Hydrosols dieses beständiger gegen Elektrolyteinwirkung wird, so daß also erst eine größere Menge desselben zur Fällung notwendig ist, während gereinigte schneller mit der Zeit zerfallen als ungereinigte (die spontane Veränderlichkeit der Hydrosole ist im allgemeinen sehr klein). Metalle mit größerem Ionisationsvermögen als Silber fällen das Hydrosol, auch hier ist das gereinigte beständiger als das ungereinigte.

Auch durch CO kann eine AgOH-Lösung zu einem Hydrosol reduziert werden, doch ist dasselbe unbeständiger als die durch Wasserstoff dargestellten Hydrosole. Silberoxyd wird von der Phosphorsalz- oder Boraxperle zunächst in der Hitze fast vollkommen farblos gelöst, beim Erkalten tritt dann plötzlich die gelbbraune, rote oder rotviolette Farbe auf. Die Ursache der Erscheinung ist dieselbe wie die Ursache der Entstehung der Färbung des Goldrubinglases (siehe dort).

Kolloide Silbersalze. Alle amorphen schwer löslichen Silbersalze sind in den Hydrosolzustand übergeführt worden und zwar für sich sowohl als in Gemisch mit Schutzkolloiden. Namentlich die letztgenannten Kolloidgemische besitzen zum Teil auch ein praktisches Interesse, da sie für die photographischen Prozesse von Bedeutung sind. Es ist ja bekannt, daß Platten (und auch manche photographischen Papiere) derart hergestellt werden, daß in einem Medium, welches ein organisches Kolloid, hauptsächlich Gelatine, enthält, die Ionenreaktionen zwischen $Ag^{\cdot}$ und den Halogenionen, vornehmlich Br', eingeleitet werden. Es ist weiter längst bekannt, daß hierbei kein eigentlicher Silbersalzniederschlag, sondern eine sogenannte Emulsion entsteht, die sehr wenig lichtempfindlich im Anfange, erst durch längere Digestion in der Wärme oder durch Elektrolytbehandlung ihre Empfindlichkeit gegen Lichtwirkung erhält. Luther[43]) stellte die Theorie auf, daß dieser Reifungsvorgang auf Bildung von Subhaloiden durch die reduzierende Einwirkung des organischen Stoffes zurückzuführen sei. Diese Hypothese wurde von Lobry de Bruyn[44]) widerlegt, der nachweisen konnte, daß mit steigender Gelatinemenge die Reifung einer Platte nicht beschleunigt, wie nach Luthers Theorie zu erwarten ist, sondern im Gegenteil verlangsamt wird. Vielmehr konnte Lobry de Bruyn nachweisen, daß bei Einleitung der Ionenreaktion $Ag^{\cdot} + Br'$ usw. in Gelatine zunächst eine vollkommen durchsichtige Flüssig-

keit entsteht, die erst mit der Zeit immer opaker wird, bis sie schließlich einen Niederschlag erkennen läßt. Hand in Hand mit dieser offenbar durch Elektrolytwirkung eintretenden Kornvergrößerung geht auch eine Zunahme der Lichtempfindlichkeit der Emulsion. Jedoch weist Lüppo-Cramer[45]) mit Recht darauf hin, daß „der Gesamtreifungsprozeß bei den hochempfindlichen Bromsilbergelatineplatten, d. h. die nur photographisch feststellbare Zunahme der Lichtempfindlichkeit, wahrscheinlich in einer Zusammenwirkung mehrerer Veränderungen der Bromsilbergelatine bestehen wird". Denn diese hochempfindlichen Platten besitzen nicht nur ein mikroskopisch wohl sichtbares Korn, sondern auch ein solches, welches deutlich Kristallstruktur oder doch wenigstens Übergang zum kristallinischen Zustande zeigt. Lüppo-Cramer hat dann geprüft, welche Elektrolyte den Reifungsvorgang besonders begünstigen, und hat gefunden, daß es hauptsächlich diejenigen sind, die Halogensilber zu lösen vermögen; demgemäß ist auch die Jodsilbergelatine gegen die reifende Wirkung dieser Elektrolyte am widerstandsfähigsten, während Chlorsilbergelatine am schnellsten der Reifung unterliegt, Bromsilbergelatine steht in der Mitte. Ferner ist die Geschwindigkeit des Reifungsvorganges abhängig von den zugesetzten Schutzkolloiden, welche ungefähr in der Reihe ihrer Goldzahlen rangieren, so daß Eiweißemulsionen am widerstandsfähigsten gegen reifende Elektrolyteinwirkung sind. Obgleich in photographischem Interesse noch gar viel über diese Vorgänge zu sagen wäre, so muß die angeführte Übersicht, die natürlich nur ganz andeutungsweise dieses interessante Gebiet berühren kann, für die hier vorliegenden Zwecke genügen.

Über die Photohaloide ist noch hinzuzufügen, daß die neuesten Erfahrungen der Kolloidchemie[45a]) es sehr wahrscheinlich gemacht haben, daß es sich hier nicht um Gemische der gewöhnlichen Halogensilberverbindungen mit Halbhalogenverbindungen handelt, sondern vielmehr um einen Gehalt von metallischen Silber in kolloidem Zustande im Halogensilber. Es läßt sich nämlich z. B. Chlor- oder Bromsilber nur dann mit dem Silberhydrosol anfärben, wenn es im Gelzustande vorliegt oder auch, was ja denselben Effekt hat, wenn es aus dem Hydrosolzustande zugleich mit dem Silberhydrosol in den Gelzustand übergeht, dagegen nicht im Hydrosolzustande selbst, oder wenn es im Übergange in den pulvrigen Zustand, z. B. durch längeres Stehen in der Flüssigkeit begriffen ist. In diesen beiden Fällen nämlich wird durch Salpetersäure alles Silber herausgelöst und es bleibt reines Halogensilber zurück, im ersten Falle dagegen verbleibt eine ganz bestimmte kleine Menge Silber im Niederschlage, welche nicht zu entfernen ist und das Photohaloid bildet. Nach den bei anderen sogenannten Adsorptionsverbindungen gemachten Erfahrungen bietet dieses Verhalten aber nichts Wunderbares, und man kann mindestens die Erscheinung ebensogut mit einem Gehalte des Halogensilbers an metallischem Silber, als mit einem Gehalte an Halbhalogensilber erklären. Immerhin wäre aber noch die den Photohaloiden anhaftende Lichtempfindlichkeit zu erklären.

Wohl zuerst ist Schwefelsilber im Hydrosolzustand von Winssinger[46]) gewonnen worden, der dasselbe durch Einwirkung von S'' auf $Ag^{\cdot}$ in höchst verdünnter Lösung darstellte. Es besitzt eine braune Farbe, die der des Silberhydrosols vollkommen gleicht, und ist gegen Elektrolyteinwirkung sehr empfindlich.

Die übrigen amorphen Silbersalze hat Lottermoser[17]) ohne Anwendung von Schutzkolloiden in Hydrosole übergeführt und zwar sämtlich durch Ionenreaktionen. Zuerst sind von ihm durch Einwirkung gelöster Halogene auf das Hydrosol des Silbers die Hydrosole der Halogensilberverbindungen dargestellt worden als weiße bis gelbe (AgCl bis AgJ) milchartige Flüssigkeiten, die durch Elektrolytwirkung und Eindunsten bei Atmosphärendruck im Vakuum ohne Ausnahme das irreversible Gel ausfallen lassen. Das Studium der Ionenreaktionen zwischen Ag· und Anionen, welche schwerlösliche Silbersalze bilden, hat bemerkenswerte Aufschlüsse über den Hydrosol- und Gelbildungsvorgang in diesen Fällen ergeben, die sich nach den bisherigen Erfahrungen an anderen zu amorphen Stoffen führenden Ionenreaktionen auch auf diese verallgemeinern lassen.

Zunächst läßt sich für jede Ionenreaktion, bei der Ag·-Ionen mitwirken, eine Maximalkonzentration der reagierenden Lösungen finden, oberhalb welcher überhaupt keine Hydrosolbildung eintritt, sondern sofort das entsprechende Gel ausfällt. Es gilt diese Konzentrationsgrenze aber nur, wenn keine anderen Elektrolyte, als die miteinander in Reaktion tretenden, in Lösung sind. Ist dies doch der Fall, so wird natürlich diese Konzentrationsgrenze entsprechend der Konzentration und Natur der anwesenden Elektrolyte weit herabgedrückt. Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß bei den verschiedenen untersuchten Ionenreaktionen zwischen Anionen und dem Silberion die Konzentrationsgrenze event. bei verschiedenen Konzentrationen der reagierenden Lösungen liegt, weil jedes vorhandene Ion mitbestimmend für dieselbe ist. Aber selbst wenn sich durch die Reaktion das Hydrosol bildet, also wenn man unter der bezeichneten Konzentrationsgrenze bleibt, so bleibt dieses doch nicht bei allen Mengenverhältnissen der reagierenden Ionen bestehen, vielmehr muß stets eines derselben bis zu einer wieder ganz bestimmten Minimalmenge, welche von der Natur, der Konzentration und der Gesamtmenge des Hydrosols abhängig und ihr proportional ist, im Überschusse vorhanden sein. Geht man unter diese Grenze herab, vermindert z. B. die Konzentration dieses Ions unter diesen Minimalbetrag durch eine Ionenreaktion, so geht das Hydrosol in das Gel über. Das gebildete Hydrosol besitzt den elektrischen Ladungssinn des im Überschusse vorhandenen Ions, es verdankt ihm seine Existenz und ist durch Dialyse nicht ganz von ihm zu befreien. An der Reaktion zwischen J′ und Ag· sind diese Verhältnisse besonders leicht zu erkennen. Bringt man in Jodkaliumlösung nach und nach Silbernitratlösung, so entsteht dann immer das Hydrosol, wenn man nicht wesentlich konzentriertere Lösungen als $^1/_{10}$ norm. verwendet. Nimmt man 100 ccm $^1/_{10}$ norm. Jodkaliumlösung, so kann man bis 99,5 ccm $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung zufügen, ohne daß die geringste Niederschlagsbildung zu beobachten ist, vielmehr ist das Hydrosol im durchfallenden Lichte klar rotgelb gefärbt; mit Überschreiten dieses Punktes beginnt aber die Gelbildung und ist beim Zusammentritt äquivalenter Mengen J′ und Ag· gerade vollständig. Verfährt man umgekehrt, d. h. bringt die Jodkaliumlösung in die überschüssige Silbernitratlösung hinein, so liegt die Maximalkonzentration, bei der eben noch Hydrosolbildung zu beobachten ist, tiefer, als im vorher besprochenen Falle, und zwar bei etwas konzentrierteren als $^1/_{20}$ normalen Lösungen. Im übrigen verläuft die Reaktion genau so wie im umgekehrten Falle, mit der Ausnahme, daß hier der Gelbildungsbeginn nicht so scharf zu

erkennen ist als dort. Das mit überschüssigem Jodion erhaltene AgJ-Hydrosol bewegt sich im elektrischen Potentialgefälle nach der Anode, das durch überschüssiges Silberion dargestellte nach der Kathode. Da nun negativ geladene Hydrosole besonders empfindlich gegen mehrwertige Kationen, positiv geladene gegen mehrwertige Anionen sind, so ist es auch nicht verwunderlich, daß bei Verwendung von Jodbarium oder Jodcadmium an Stelle von Jodkalium, vorausgesetzt, daß das Silberion zu dem überschüssigen Jodion hinzutritt und dieses auch im Überschusse verbleibt, gleichgültig ob man Silbernitrat oder Silbersulfat verwendet, noch nicht einmal bei einer Konzentration von $^1/_{100}$ normalen Lösungen Hydrosolbildung zu beobachten ist. Umgekehrt, wenn Silberion im Überschusse verbleibt, wird bei Anwendung von Silbersulfat wegen des zweiwertigen Anions, gleichgültig, ob man Jodkalium, Jodbarium oder Jodcadmium hinzubringt, erst bei sehr kleinen Konzentrationen Hydrosolbildung eintreten. Mit anderen Worten: „die Maximalkonzentration der reagierenden Lösungen, bei welcher noch gerade Hydrosolbildung eintritt, liegt um so tiefer, je höherwertig das dem hydrosolbildenden Ion entgegengesetzt geladene Ion ist.“ [48])

Jodsilber kann dann weiter noch auf einem anderen Wege als Hydrosol erhalten werden, nämlich wenn man dem Hydrogel Jodionen in höherer Konzentration, als es selbst zu liefern imstande ist, zuführt, also durch Behandlung mit Jodkalium, Jodbarium usf. Dabei wächst aber die Hydrosolbildung nicht unbegrenzt mit wachsender Konzentration dieser Lösungen, sondern ausgehend von der Konzentration Null wird mit steigender Konzentration bald ein Hydrosolbildungsmaximum erreicht. Mit weiterer Konzentrationssteigerung der Lösung fällt schließlich die Hydrosolbildung wieder auf Null ab. Die Lage des Maximums der Hydrosolbildung wird wesentlich bestimmt durch die Natur des mit dem Jodion in äquivalenter Menge in die Lösung gelangenden Kations, und rückt um so näher an den Nullpunkt heran, je höherwertig das Kation ist. Es wird also das Hydrosolbildungsmaximum bei Verwendung von Jodkalium bei viel höheren Konzentrationen liegen als bei Zusatz von Jodbarium und Jodcadmium. Es ist somit klar, daß die Wirkungen der beiden Ionen des zum Jodsilbergel hinzutretenden Elektrolyten entgegengesetzte Richtung haben, wenn sie auch durchaus nicht gleich sind. Durch Silberionen wird das Jodsilbergel nicht peptisiert, Silbernitrat wird von Jodsilber adsorbiert, und die Kraft, mit der dieses Salz festgehalten wird, ist so groß, daß es durch einfaches Auswaschen überhaupt nicht entfernt werden kann. Eine systematische Untersuchung der Adsorption von $AgNO_3$ durch reines Jodsilbergel ergab die bekannte Adsorptionskurve, der die Gleichung

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$$

entspricht, vorausgesetzt, daß man von niederen zu höheren Konzentrationen übergeht. Nur in diesem Falle nämlich stellt sich das Gleichgewicht schnell ein, im umgekehrten Falle ist es überhaupt in absehbarer Zeit nicht zu erreichen, was offenbar darin seinen Grund hat, daß die Adsorption von $AgNO_3$ im ganzen gering ist, und man sich daher sehr nahe dem Nullpunkte der Kurve befindet. Übrigens hat schon Ostwald betont, daß das Gleichgewicht bei absteigender Konzentration langsamer erreicht wird, als bei Einschlagung des umgekehrten Weges. Daher ist auch die Reinigung des Jodsilbergels mit Schwierigkeiten verbunden und gelingt nur dann, wenn man verdünnte z. B.

$^1/_{10}$ norm. Jodkaliumlösung mit starkem Ammoniak alkalisch macht und ebensolche Silbernitratlösung in geringem Überschusse zubringt, das entstandene ammoniakalische Jodsilber mit Ammoniak bis zum vollkommenen Verschwinden des Silbernitrates dann mit H_2O, Salpetersäure und endlich wieder mit Wasser auswäscht. Dann enthält das Jodsilbergel kein Silbernitrat mehr, sondern nur Ammoniumnitrat, welches durch längeres Schütteln mit immer neuen Mengen Wasser, bis dessen Leitfähigkeit auch nach längerer Berührung mit dem Jodsilber nicht mehr wächst, endlich entfernt werden kann.

Was nun die Reaktion anderer Anionen mit dem Silberion betrifft, so ist diejenige von Cl', Br', SCN' an die Seite der Reaktion von J' zu setzen mit ganz geringfügigen Unterschieden. Die negativ geladenen Hydrosole, also diejenigen, die durch überschüssiges Anion entstanden sind, sind nach ihrer Beständigkeit in die Reihenfolge, beginnend mit dem beständigsten, AgJ, AgBr, AgCl zu ordnen, während die mit überschüssigem Silberion entstandenen, also positiv geladenen Hydrosole ihrer Beständigkeit nach in umgekehrter Reihenfolge stehen. Verwendung der Halogenwasserstoffe gleicht diese Unterschiede aus. Gegenwart von Alkalien läßt positiv geladene Hydrosole überhaupt nicht entstehen, Gegenwart von Säuren übt auch auf negative Hydrosole keine schädliche Wirkung aus.

Dagegen zeigt sich wieder die stark gelbildende Wirkung entgegengesetzt geladener mehrwertiger Ionen bei Umsetzung von Silberion mit mehrwertigen Anionen, wenn ersteres im Überschusse verbleibt, wenn also ein positiv geladenes Hydrosol entstehen sollte. Dann ist entweder überhaupt keine Hydrosolbildung oder wenigstens erst bei äußerst kleiner Konzentration der Lösung zu beobachten. Als Beispiele seien die Reaktionen des $Ag^{\cdot}$ mit S'', $HAsO_4''$, $Fe(CN)_6'''$ und $Fe(CN)_6''''$ erwähnt. Bei Ausführung der Reaktion mit überschüssigem Anion dagegen zeigt sich wieder die normale Hydrosolbildung, weil dann die dem Hydrosol entgegengesetzt geladenen Ionen einwertig sind. Bei einigen Reaktionen z. B. zwischen HCN und $AgNO_3$ oder $Ag^{\cdot}$ und OH' zeigen sich geringe Anomalien, deren Erklärung noch nicht vollkommen gelungen ist. Sobald natürlich die Neigung des Silbersalzes zur Kristallisation einigermaßen stark ist, wie beim Silberchromat, werden die Erscheinungen der Hydrosolbildung verwischt, ein Beweis dafür, daß dieselbe an den amorphen Zustand der Materie gebunden ist.

Bei Gegenwart der alkalischen Spaltungsprodukte des Eiweißes der Natriumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure hat Paal und sein Mitarbeiter Voß[49]) eine Reihe von Silbersalzen als flüssige und feste Hydrosole und zum Teil auch als reversible Gele darstellen können, welche natürlich von dem organischen Kolloid, das als Schutzkolloid fungiert, nicht zu trennen sind. Zunächst ist hervorzuheben, daß eine ganze Reihe von Schutzkolloiden, z. B. Leim, Eiweiß, Agar, Hautpulver, Dextrin, Gummiarabikum bei Umsetzung von Silbernitrat mit Kali- oder Natronlauge in ihrer Gegenwart die Entstehung und Beständigkeit des Silberoxyds als Hydrosol gewährleisten.[20]) Paal[50]) hat die gleiche Beobachtung gemacht: Bei Umsetzung der Natriumsalze der Eiweißspaltungsprodukte mit Silbernitrat entsteht das Silbersalz der entsprechenden Säuren. Dieses löst sich aber in Natronlauge zu einer optisch trüben Flüssigkeit auf, welche kolloides Ag_2O neben den organischen Schutzkolloiden enthält. Man kann die Flüssigkeit durch abwechselnden Zusatz von Silbernitrat, welches einen Niederschlag erzeugt, und Natronlauge, welches diesen wieder löst, an Ag_2O anreichern, bis sich ein bleibender Niederschlag bildet, und kann weiter

die Flüssigkeit durch Dialyse weitgehend von Elektrolyten reinigen, aber nicht vollkommen, da eine geringe Menge für den Hydrosolzustand nötig ist. Frisch bereitete Flüssigkeiten zeigen eine hellere Farbe, als solche, die schon längere Zeit gestanden haben, ein Vorgang, der teils in einem Wasserverluste des Silberoxyds, teils aber auch in einer teilweisen Reduktion des Oxyds zu Metall, die durch das organische Kolloid zustande kommt, seinen Grund hat. Das feste Hydrosol kann entweder durch Fällung dieser Flüssigkeit mit Alkohol als hellbraunes Produkt, oder durch Eindunsten der dialysierten Flüssigkeit im Vakuum bei nicht zu hoher Temperatur in Form dunkelbrauner bis schwarzer Lamellen, die in Wasser das flüssige Hydrosol erzeugen, erhalten werden. Das trockene Hydrosol ist meist unbegrenzt haltbar, nur die silberreichsten Proben (73 Proz. Ag) bedürfen nach längerer Aufbewahrung zur einigermaßen vollkommenen Zurückverwandlung eines schwachen Zusatzes von Alkali.

Aus dem Paalschen Silberoxydsol lassen sich nun auch andere Silbersalzhydrosole darstellen. So löst sich protalbinsaures und lysalbinsaures Silber ebenso wie in Alkalien auch in Natriumcarbonat auf. Es entsteht dabei das Hydrosol des Silbercarbonats. Das Präparat kann man an Ag_2CO_3 bis zu 48,6 Proz. anreichern, wenn man die Eiweißspaltungsprodukte abwechselnd mit $AgNO_3$ und Na_2CO_3 versetzt, bis der durch $AgNO_3$ entstehende Niederschlag sich nicht mehr in Na_2CO_3 löst. Dieselbe Methode kann man bei Ersatz von Na_2CO_3 durch Natriumphosphat zur Erzielung des Hydrosols von Silberphosphat anwenden. Auch Schwefelsilber läßt sich so darstellen. Die Hydrosole von AgCl, AgBr, AgJ dagegen haben Paal und Voß durch Umsetzung des Silberoxydhydrosols mit den entsprechenden Halogenalkalien erhalten, die sämtlich durch Dialyse gereinigt und durch vorsichtiges Eindunsten in feste, haltbare Hydrosole übergeführt werden können. Ag_2S, AgCl lassen sich sogar durch Fällung der flüssigen Hydrosole mit HCl; AgBr und AgJ durch Fällung der flüssigen Hydrosole mit ihren entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren in reversible Gele, die auch trocken und nach langer Aufbewahrung mit wenig Alkali das ursprüngliche flüssige Hydrosol geben, umwandeln.

Lottermoser.

Literatur.

1) Wöhler, Ann. Chem. **30**, 1, 1839.
2) v. Bibra, Journ. prakt. Chem. (2) **12**, 39, 1875.
3) Muthmann, Ber. **20**, 983, 1887.
4) Rose, Ann. Phys. **101**, 225, 1857.
5) Pillitz, Ztschr. analyt. Chem. **21**, 27, 1882.
6) Lottermoser, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge **6**, Heft 5 u. 6, S. 53, 1901.
7) Carey Lea, Sill. Amer. Journ. (3) **37**, 476; **38**, 47, 237, 241, 1889.
8) Schneider, Ber. **25**, 1281, 1892.
9) Schneider, Ber. **25**, 1165, 1892 und Ztschr. anorg. Chem. **3**, 78, 1893.
9a) Schneider, Ztschr. anorg. Chem. **7**, 339, 1894.
10) Prange, Rec. trav. chim. Pays-Bas **9**, 125, 1890.
11) Zsigmondy, Ztschr. phys. Chem. **56**, 77, 1906.
12) Bredig, Anorg. Fermente S. 32, 1901.
13) Billitzer, Ber. **35**, 1929, 1902.
14) The Svedberg, Ber. **38**, 3616, 1905 und **39**, 1705, 1906; Ark. f. Kemi, Miner. Geol. **2**, No. 14 und No. 21.
15) v. Meyer u. Lottermoser, Journ. prakt. Chem. (2) **56**, 241, 1897.
16) Carey Lea, Sill. Amer. Journ. (3) **41**, 482, 1891.

17) Gutbier u. Hofmeier, Ztschr. anorg. Chem. **45**, 77, 1905.
18) Paal, Ber. **35**, 2224, 1902.
19) Dissertation Hofmeier.
20) Lottermoser, Journ. prakt. Chem. (2) **71**, 296, 1905.
21) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 236, 1900.
22) Henrich, Ber. **36**, 600, 1903.
23) Garbowski, Ber. **36**, 1215, 1903.
24) Castoro, Gazz. chim. ital. **37**, I, 391, 1907.
25) Küspert, Ber. **35**, 2815, 4066, 4070, 1902; Ztschr. phys.-chem. Unterricht **16**, 285, 1903.
26) v. Meyer u. Lottermoser, Journ. prakt. Chem. (2) **56**, 246, 1897; **57**, 540, 1898; Samml. chem. Vortr. **6**, Heft 5 u. 6, S. 46—50, 1901.
27) Dumanski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 465, 1904; Chem. Centr. **1904**, II, 180.
28) Bodländer, Jahrb. Mineral. **1893**, 2, 147.
29) Spring, Arch. scienc. phys. nat. (4) **10**, 305, 1900.
30) Linder u. Picton, Journ. Chem. Soc. **71**, 568, 1897.
31) Barus u. Schneider, Ztschr. phys. Chem. **8**, 278, 1891.
32) Burton, Philos. Mag. (6) **11**, 425, 1906.
33) Oberbeck, Ann. Phys. (3) **46**, 265 und **47**, 253, 1892; Barus u. Schneider, Ann. Phys. (3) **48**, 327, 1893; Lüdtke, Ann. Phys. (3) **50**, 678, 1893; Barus, Sill. Amer. Journ. (3) **48**, 451, 1894.
34) Kholodny, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 585, 1903; Chem. Centr. **1904**, I, 634.
35) Mc Intosh, Journ. of Phys. Chem. **6**, 15, 1902.
36) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide 1905, S. 147 u. 148.
37) Ehrenhaft, Wien. Ber. **112**, 182, 1903.
38) Gallagher, Journ. Phys. Chem. **10** 701, 1906.
39) Garnett, Roy. Soc. Proc. **76** A, 370, 1905.
40) Hanriot, z. B. Compt. rend. **136**, 680, 1448; **137**, 122, 1903.
41) Lottermoser, Journ. prakt. Chem. (2) **68**, 357, 1903.
42) Blake, Sill. Amer. Journ. (4) **16**, 431, 1903.
42a) Kohlschütter, Z. f. Elektrochem. **14**, 49—63, 1908.
42b) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (7) **22**, 289, 1901.
42c) Colson, Compt. rend. **132**, 467, 1901.
43) Luther, Die chemischen Vorgänge in der Photographie. Halle 1899.
44) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 236, 1900.
45) Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, 1. Abschnitt: Über Theorie der Reifung.
45a) Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, Abschnitt II und VI.
46) Winssinger, Bull. soc. chim. (2) **49**, 452, 1888.
47) Lottermoser, Journ. prakt. Chem. (2) **56**, 247, 1897; **68**, 341, 1903; **72**, 39, 1905; **73**, 374, 1906.
48) Lottermoser, Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide. Supplementheft 1907, S. IV—V.
49) Paal u. Voß, Ber. **37**, 3862, 1904.
50) Paal, Ber. **35**, 2206, 1902.

Abgeschlossen Ende November 1907. Lottermoser.

Gold. Au.

Atomgewicht des Goldes.

Moderner Wert: Au = 197,20 (O = 16 Ag = 107,883).
Antiker Wert: Au = 197,29 (Ag = 107,930).

a) Wahl des Atomgewichts.

Das Verhältnis, in welchem sich das Gold mit dem Sauerstoff zu Goldoxyd verbindet, wurde von Richter, Prout (1806), Oberkampf (1806), Dalton und Thomson mit sehr wechselnden Resultaten, von denen die von Oberkampf der Wahrheit am nächsten kamen, untersucht. Dalton nimmt bei O = 7 das Atomgewicht des Au = 140 bis 200 an. Berzelius[1]) erkannte 1813, daß sich der Sauerstoffgehalt des Goldoxyduls zu demjenigen des Goldoxyds wie 1 : 3 verhält und sagt (S. 47): „Dieses ist der erste Sprung von 1 zu 3, welcher mir bekannt ist; und die Analogie mit den übrigen Metallen scheint hier zum wenigsten einen Zwischengrad" (d. i. AuO_2) „vorauszusetzen". Gemäß den Prinzipien, die wir in der Einleitung zum Atomgewicht des Natriums angeführt haben, sah Berzelius im Goldoxydul eine der ersten Verbindungsform 1 : 1 oder RX entsprechende Verbindung, und so drückte er die Zusammensetzung des Oxyduls durch AuO und die des Oxyds durch AuO_3 aus. Dementsprechend nahm er als Atomgewicht des Goldes Au = 2486 (O = 100) an, was bei O = 16, 2 × 198,8 oder dem doppelten heutigen Atomgewicht entspricht. Im Jahre 1826, als sich Berzelius gezwungen sah, die Existenz der Sesquioxyde R_2O_3 zuzulassen, nahm er als Atomgewicht des Goldes Au = 1243 an, was unserem Au = 198,8 entspricht, und die Oxyde des Goldes erhielten die Formeln Au_2O und Au_2O_3, die er aber später durch die mit durchstrichenen Buchstaben geschriebenen Äquivalentformeln Au^{I} (d. i. AuO) und Au^{III} (d. i. AuO_3) ersetzte. Dabei nahm er die Zahl 2458,3 als Äquivalent des Goldes an, denn „aus der spezifischen Wärme des Goldes ist es bekannt, daß dies das Äquivalent ist; das Atomgewicht ist 1229,165".[2]) Meinecke nahm (1817) Au = 200 an, Gmelin nahm 1826 das Äquivalent Au = 66 an, doch wurde später für das Äquivalent die mit dem Atomgewicht identische Zahl Au = 196—199 angenommen, und in dieser Notation wurden die Formeln der Oxyde durch AuO und AuO_3, die der Chloride durch AuCl und $AuCl_3$ ausgedrückt.

Die Hauptverbindungsformen des Goldes sind AuX und AuX_3. Ob die Form AuX_2 eine selbständige ist oder ob in den ihr entsprechenden Verbindungen eigentlich eine Vereinigung der zwei Formen $AuX + AuX_3 = 2AuX_2$ vorliegt, diese Frage bleibt der Diskussion offen, doch würde der letztere

Fall seine volle Analogie beim Silber, wo die Form AgX_2 ebenfalls zu fehlen scheint, finden. Die Möglichkeit, daß das Gold, dessen Verbindungsform AuX_3 viel beständigere Verbindungen entsprechen, als beim Kupfer und Silber, in einer noch höheren Verbindungsform, AuX_5, auftritt (siehe weiter unten), ist nicht ausgeschlossen, da es auch der VIII. Gruppe angehört und die Beständigkeit der höheren Verbindungen der Elemente der VIII. Gruppe mit steigendem Atomgewicht wächst. Das Atomgewicht des Goldes, Au = 197,2, befindet sich im Einklange mit den folgenden Gesetzen und Regeln:

1. Das Gesetz von Avogadro sagt darüber nichts aus, da weder vom elementaren Golde, noch von irgendeiner seiner, bekanntlich leicht zersetzlichen, Verbindungen bis jetzt die Dampfdichte bestimmt wurde. Dagegen wissen wir vom Standpunkte des von van't Hoff auf Lösungen ausgedehnten Avogadroschen Gesetzes, daß das kryoskopische und ebullioskopische Verhalten der Lösungen des Goldes in anderen Metallen darauf hindeutet, daß die Molekel des Goldes einatomig ist. Molekulargewichtsbestimmungen von undissoziierten Goldverbindungen scheinen nicht vorzuliegen. Von den Ionen des Goldes ist das Kation $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ das beständigere, doch geht es leicht in komplexe Anionen über, in denen wie z. B. dem Anion $AuCl_3OH'$ das Gold seine Dreiwertigkeit stets beibehält. Das Ion $Au^{\cdot}$ ist sehr unbeständig, während $Au^{\cdot\cdot}$ kaum existiert. Alles Gesagte widerspricht der Annahme des Atomgewichts Au = 197 nicht.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn die spezifische Wärme des metallischen Goldes ergab für die Atomwärme den normalen Wert $a \cdot c = 6{,}4$. Von keiner einzigen Goldverbindung scheint bis jetzt die spezifische Wärme bekannt zu sein.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus. Obwohl das Gold eine Reihe von gut kristallisierten Verbindungen gibt, so scheint doch in dieser Beziehung kaum etwas anderes bekannt zu sein, als daß das elementare Gold mit dem Kupfer und Silber isomorph ist.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Goldes und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 197 eines in der I. Gruppe, 11. Reihe (I—11), gleichzeitig aber in der letzten Unterabteilung der VIII. Gruppe, 10. Reihe (VIII—10) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Berzelius[1]), 1813, führte die erste modern wissenschaftliche Atomgewichtsbestimmung des Goldes aus, indem er eine Lösung von Goldchlorid mit gewogenen Mengen von Quecksilber digerierte und das ausgefällte Gold wog. 14,29 g Hg fällten 9,355 g Au und 9,95 g Hg fällten 6,557 g Au. Der erste Versuch ergibt mit Hg = 200,3 Au = 196,69, der zweite Au = 198,00. Der Mittelwert ist **Au = 197,35** (a).

2. Pelletier[3]), 1819, ermittelte die im Goldjodür AuJ enthaltene Goldmenge durch Glühen des Salzes und erhielt **Au = 238**.

3. Javal[4]), 1821, fand durch Analyse des Goldoxyds **Au = 201**, und durch Analyse des Kaliumchloroaurats **Au = 104**. Diese Zahlen entnehmen wir Krüß.[9])

4. Figuier[5]), 1823, fand durch Analyse des Natriumchloroaurats das Atomgewicht (nach Krüß) **Au = 179**.

Ich habe diese Resultate angeführt, um zu zeigen, wieweit Berzelius, als Analytiker, den meisten seiner Zeitgenossen schon 1813 und später voraus war.

5. Berzelius[6]), 1844, analysierte das Kaliumchloroaurat, indem er dasselbe im Wasserstoffstrome reduzierte und a) den Verlust, b) die Menge KCl und c) die Menge Au ermittelte. Er führte fünf Versuche aus, wobei aus 2,2495—5,1300 g des Salzes 0,44425—1,01375 g KCl und 1,172—2,67225 g Au erhalten wurden. Clarke berechnet das Verhältnis

KCl : Au 100 : 263,730 (Min. = 263,600; Max. = 263,815).

Daraus ergibt sich mit den auf Ag = 107,930 bezogenen Atomgewichten das Atomgewicht des Goldes **Au = 196,708** (a).
Dieser Wert ist von dem wahren Atomgewicht viel weiter entfernt, als der 1813 gefundene.

6. Levol[7]), 1850. Eine gewogene Menge Gold wurde in das Trichlorid umgewandelt und mit schwefliger Säure reduziert, wobei Schwefelsäure entstand, die durch Chlorbarium gefällt und als Sulfat bestimmt wurde. In zwei Versuchen erhielt er für 1 g Gold 1,782 g $BaSO_4$ und daraus folgt

Au = 196,55 (a).

7. Julius Thomsen[8]), 1876, fand in der Verbindung $AuBr_4H + 5H_2O$ das Verhältnis von Au : 4Br = 32,11 : 50. Er schloß daraus, das Atomgewicht des Goldes müsse höher sein, als man es bisher annahm. Aus dem obigen Verhältnis ergibt sich das Atomgewicht **Au = 197,48** (a).

Die folgenden drei Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes wurden — abgesehen von der Analyse von Thomsen — nach nahezu 40jähriger Pause fast gleichzeitig, in den Jahren 1886, 1887 und 1889, ausgeführt. In diesen modernen Untersuchungen wurde eine Genauigkeit erreicht, wie sie damals zu erreichen war, besonders mit Rücksicht auf den Umstand, daß das Problem selbst ein schwieriges ist. Denn das Gold besitzt ein sehr hohes Atomgewicht, das mit den kleineren Atomgewichten der fundamentalen Elemente schwer zu messen ist, ferner ist eine den Grundgesetzen der Stöchiometrie in ihrer Zusammensetzung genau entsprechende Goldverbindung schwer, wenn überhaupt, darstellbar, und endlich sind alle Goldverbindungen sehr unbeständig, da sie schon durch die Spuren der überall, besonders in der Luft der Laboratorien anwesenden Gase und organischen Substanzen, sehr leicht reduziert werden. Dadurch erklärt sich, daß bei keiner der vor 20 Jahren ausgeführten drei Untersuchungen die bei den Atomgewichtsbestimmungen einer Anzahl von anderen Elementen später erreichte moderne Genauigkeit erreicht wurde. Aus diesen und anderen internen Gründen werden wir den Inhalt der folgenden drei Untersuchungen nur in den Hauptzügen wiedergeben. (Siehe auch die am Ende des Artikels in der „Übersicht“ gemachten Bemerkungen.)

8. Krüß[9]), 1886, widmete viele Mühe der Darstellung des reinen Goldes und besonders der völligen Beseitigung des Silbers und der Platinmetalle und er wies durch eine Untersuchung des Goldspektrums nach, daß sein Gold ganz rein war. Krüß hat die folgenden Verhältnisse ermittelt:

a) $AuCl_3$: Au : 3Cl. Es wurde eine von einem Überschuß an Säure freie Aurichloridlösung dadurch dargestellt, daß das Auroaurichlorid Au_2Cl_4 durch Wasser zersetzt wurde. In dieser Lösung, welche ungewogene Mengen von Aurichlorid enthielt, wurde zunächst durch Fällung mit schwefliger Säure

das Gold bestimmt und im Filtrat wurde, nachdem die schweflige Säure zum größten Teil durch Erwärmen ausgetrieben worden war, der Rest der Säure durch Kaliumdichromat oxydiert und das Chlor als Chlorsilber gefällt. Krüß führte acht Versuche aus, wobei für 3,24773—7,72076 g Au 7,08667 bis 16,84737 g AgCl erhalten wurde. Im Mittel ist das Verhältnis Au : 3AgCl = 45,824 : 100 (Min. = 45,811; Max. = 45,834). Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Goldes der moderne Wert (Ag = 107,883) **Au = 197,054** (m) und der antike Wert (Ag = 107,930) **Au = 197,139** (a).

Die Vakuumkorrektion —0,028 haben wir nicht angebracht, da das Atomgewicht ohnehin zu klein ist. Dies ließe sich dadurch erklären, daß die Lösung beim Stehen durch die anwesenden Spuren organischer Stoffe noch teilweise reduziert wurde. Dagegen würde das Nichtberücksichtigen der geringen Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser zu einem höheren Atomgewicht führen, doch wirkt die Okklusion des Silbernitrats durch dasselbe wieder im umgekehrten Sinne.

b) Analyse des Kaliumbromoaurats, $KAuBr_4$. Das aus sorgfältig gereinigtem Anfangsmaterial dargestellte Salz wurde wiederholt umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Beim Auflösen des Salzes in Wasser blieb stets eine geringe Menge metallisches Gold zurück, die genau ermittelt wurde und 0,0499 Proz. betrug und diese Menge wurde vom gewogenen Salz stets in Abzug gebracht, eine Korrektion, deren Berechtigung mir aber sehr fraglich erscheint!

α) Ermittelung des Verhältnisses $KAuBr_4$: Au. In gewogenen Mengen des Salzes, die 4,49558—12,26334 g betrugen, wurde der Goldgehalt entweder durch Reduktion mittels schwefliger Säure oder durch Erhitzen im Wasserstoffstrome ermittelt und sein Gewicht schwankte zwischen 1,59434 bis 4,34997 g. Der Prozentgehalt an Gold wurde zu 35,4400—35,4757 gefunden. Im Mittel ist das Verhältnis Au : KBr_4 = 35,461 : 64,539. Daraus ergibt sich für das Atomgewicht der moderne Wert (Ag = 107,883) **Au = 197,125** (m) und der antike Wert (Ag = 107,930) **Au = 197,212** (a). Diese Zahlen sind nicht auf das Vakuum korrigiert.

β) Ermittelung des Verhältnisses Au : 4Br resp. Au : 4AgBr. In den obigen fünf Analysen, in welchen die Reduktion durch schweflige Säure ausgeführt wurde, bestimmte Krüß das im Filtrate vom Gold enthaltene Brom als Bromsilber, dessen Mengen 6,37952—14,39542 g betrugen. Das Verhältnis ist Au : 4AgBr = 100 : 381,021 (Min. = 380,731; Max. = 381,254). Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Goldes
der moderne Wert (Ag = 107,883) **Au = 197,156** (m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Au = 197,242** (a)
ohne Vakuumkorrektion, die — 0,025 beträgt.

γ) Ermittelung des Verhältnisses Au : 3Br als Verlust. Das Kaliumbromoaurat wurde in einem Teil der obigen Versuche im Wasserstoff reduziert und der Gewichtsverlust ermittelt. Es wurden vier Versuche ausgeführt, wobei der Verlust = 3Br 1,93937—5,29316 g betrug. Daraus folgt das Verhältnis Au : 3Br = 100 : 121,678 (121,641—121,683) und für das Atomgewicht
der moderne Wert (Ag = 107,883) **Au = 197,040** (m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Au = 197,126** (a)
ohne Vakuumkorrektion.

δ) Ermittelung des Verhältnisses Au:KBr. Der bei der Reduktion des $KAuBr_4$ in Wasserstoff verbleibende Rückstand von Gold und Bromkalium wurde mit heißem Wasser ausgelaugt und sowohl das Gold, als auch das zur Trockene eingedampfte und „über freier Flamme vorsichtig erhitzte" Bromkalium gewogen. Sein Gewicht betrug 0,96243—2,62700 g. Das Verhältnis ist Au:KBr = 100:60,390 (60,365—60,405) und daraus folgt der moderne Atomgewichtswert (Ag = 107,883) **Au = 197,077** (m) sowie das antike Atomgewicht (Ag = 107,930) **Au = 197,164** (a).

Die Vakuumkorrektion von —0,077 würde diese Werte, die ohnehin zu niedrig sind, noch mehr erniedrigen.

Aus sämtlichen 30 Versuchen leitet Krüß das Atomgewicht Au = 197,13 (O = 16) ab.

9. Thorpe und Laurie[10]), 1887. Die Verfasser widmeten der Darstellung von reinem Gold viel Mühe. Sie gingen ebenfalls vom Kaliumbromoaurat $KAuBr_4$ aus und ermittelten durch Analyse desselben die folgenden drei Verhältnisse.

a) Verhältnis Au:KBr. Ungewogene Mengen des Salzes $KAuBr_4$, welches sich, wie die Verfasser fanden, beim Trocknen zum Teil zersetzt, wurden durch vorsichtiges Erhitzen in das Gemisch von Au + KBr übergeführt. Dann wurde das Bromkalium durch Wasser ausgelaugt und das Gold gewogen, wobei sich das Gewicht des KBr aus der Differenz ergab. Das Gewicht des Goldes betrug in den acht ausgeführten Versuchen 3,60344 bis 6,19001 g Au und das des KBr betrug 2,17440—3,73440 g.*) Daraus ergibt sich das Verhältnis

Au : KBr = 100 : 60,331 (Min. = 60,323; Max. = 60,342)

und das moderne Atomgewicht (Ag = 107,883) **Au = 197,270** (m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Au = 197,356** (a).

Bemerkung zu dieser Bestimmung und zu derjenigen von Krüß, b), δ). Die Zahl von Thorpe und Laurie, Au:KBr = 100:60,331, stimmt mit der von Krüß direkt erhaltenen 60,390 sehr schlecht überein. Wir wollen zeigen, daß sich aus den Versuchen von Krüß das Verhältnis des Au:KBr in genau derselben Weise, wie bei Thorpe und Laurie in a), ableiten läßt. Krüß wog das Salz $KAuBr_4$ und ermittelte den Gewichtsverlust = 3 Br, den das Salz bei der Reduktion im Wasserstoffstrome erleidet (siehe b), γ)). Daraus läßt sich die Summe von Au + KBr und durch Abzug der Goldmenge das wahre Gewicht des KBr bestimmen, das doch unmöglich mehr betragen konnte (6. Zeile).

Versuch Nr.	3	4	8	9
$KAuBr_4$ g	7,05762	4,49558	12,26334	7,10342
—3 Br g	3,04422	1,93937	5,29316	3,06534
Au + KBr g	4,01340	2,55621	6,97018	4,03808
— Au g	2,50122	1,59434	4,34997	2,51919
KBr g	1,51218	0,96187	2,62021	1,51889
KBr für 100 Au	60,245	60,330	60,235	60,294
KBr direkt gefunden g	1,51090	0,96243	2,62700	1,52153
Differenz g	—0,00128	+0,00056	+0,00679!	+0,00264

*) Thorpe und Lauries Angaben sind sämtlich Vakuumgewichte.

Aus der letzten Zeile geht hervor, welche großen bis in die Milligramme gehenden Fehler Krüß bei der direkten Bestimmung des Bromkaliums durch Eindampfen und „vorsichtiges Erhitzen über freier Flamme“ beging, und diese Bestimmung dient gleichzeitig als Maßstab für die Fehlergrenzen, innerhalb welcher er arbeitete. Das aus diesen Daten abgeleitete Verhältnis ist im Mittel Au:KBr = 100:60,276 und diese Zahl liegt der von Thorpe und Laurie erhaltenen 60,331 viel näher als die frühere. Wir erhalten jetzt für das Atomgewicht des Goldes die moderne Zahl (Ag = 107,883) **Au = 197,450** (m) und die antike Zahl (Ag = 107,93) **Au = 197,536** (a) oder, für das Vakuum korrigiert, **Au = 197,373** (m) und **Au = 197,459** (a).

Diese aus ganz einwandfreien Daten abgeleiteten Werte stehen mit den Resultaten der übrigen Versuchsreihen von Krüß in sehr schlechter Übereinstimmung, da sie viel höher sind als alle übrigen Zahlen.

b) Thorpe und Laurie, Verhältnis Au:Ag. Die wäßrige Lösung des bei a) erhaltenen Bromkaliums wurde mit einer Lösung von reinem Silber in Salpetersäure, die etwas weniger als die äquivalente Menge Silber betrug, versetzt und das (Silber-) Ende der Reaktion wurde durch Titrieren mit einer n/100-Silberlösung im inaktinischen Lichte zu Ende geführt. Es wurden 9 Versuche ausgeführt, wobei gegen 3,60344—6,19001 g Gold 1,97147 bis 3,38451 g Silber verbraucht wurde. Das Verhältnis ist

Ag:Au = 100:182,827 (Min. = 182,775; Max. = 182,893)

und daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Goldes der moderne Wert (Ag = 107,883) **Au = 197,239** (m) und der antike Wert (Ag = 197,930) **Au = 197,325** (a). Als Maß der Genauigkeit der angeführten Versuche kann der Umstand dienen, daß sich aus dem obigen Verhältnis Ag:Au = 100:182,827 = 54,6962:100 und Ag:KBr = 54,6962:60,331 = 107,93:119,049 das Molekulargewicht des Bromkaliums, KBr = 119,049, ergibt. Richards und Müller fanden (1907) KBr = 119,067 (Diff. = —0,018 und K = 39,096 statt 39,114).

c) Ermittelung des Verhältnisses Au:AgBr. Das bei der Versuchsreihe b) erhaltene Bromsilber wurde gesammelt und nach dem Trocknen bei 160° gewogen. Beim Schmelzen erlitt das Bromsilber eine so unbedeutende Gewichtsabnahme, daß damit die zweite Dezimalstelle des Atomgewichts nicht beeinflußt wurde. Die in den 8 Versuchen erhaltenen Quantitäten AgBr betrugen 3,43015—5,89199 g. Das Verhältnis ist Au:AgBr = 100:95,208 (Min. = 95,175; Max. = 95,242) und daraus ergibt sich für das Atomgewicht der moderne Wert (Ag = 107,883) **Au = 197,254** (m) und der antike Wert (Ag = 107,930) **Au = 197,340** (a).

Zur Kontrolle der Genauigkeit der Versuche von Thorpe und Laurie dient der Umstand, daß sie das Verhältnis

Ag:AgBr = 54,6962:95,208 = 107,93:187,870

fanden, statt AgBr = 187,883 (Baxter), was Br = 79,940 statt 79,953 entspricht.

Aus allen ihren Versuchen leiten Thorpe und Laurie eine auf die unrichtige Wasserstoffeinheit und O = 15,96 bezogene Zahl ab, die, auf O = 16 umgerechnet, Au = 197,33 (Ag = 107,930) wird.

Gegen die von Krüß erhaltenen kleineren Atomgewichtswerte machten Thorpe und Laurie die Bemerkung, daß das Salz $KAuBr_4$ entweder Feuchtigkeit anzieht oder beim Trocknen etwas Brom verliert, in keinem Falle aber die normale Zusammensetzung besitzt. Ihre eigenen Versuche wurden von diesen Fehlerquellen nicht beeinflußt.

Darauf antwortete Krüß[11]), daß die Resultate von Thorpe und Laurie mit den seinigen übereinstimmen, wenn man eine Korrektion für das in ihrem Kaliumbromoaurat enthaltene freie Gold anbringt, doch zeigten Thorpe und Laurie[12]), daß ihr Präparat beim Auflösen in Wasser kein freies Gold hinterließ. Auf die Unsicherheit einiger von Krüß erhaltenen Resultate haben wir schon hingewiesen und betrachten einige derselben als zu niedrig.

10. Mallet[13]), 1889. In dieser großartig angelegten und mit allen modernen Hilfsmitteln der damaligen Zeit sowie unter vorsichtiger Vermeidung aller Fehlerquellen ausgeführten Untersuchung versuchte Mallet das Atomgewicht des Goldes aus einer Anzahl voneinander unabhängiger Verhältnisse abzuleiten. Ich bemerke nur, daß, im Gegensatz zu Krüß, der die wäßrigen Lösungen seiner Goldpräparate durch Papier filtrierte und deshalb oft infolge einer Reduktion eine Ausscheidung von Gold in den Filtraten beobachtete, Mallet die Filtrationen mit Hilfe von reinem Quarzsand ausführte.

a) Bestimmung des Verhältnisses $AuCl_3 : Au : 3Ag$. In einer Portion einer wäßrigen Lösung von neutralem Goldchlorid wurde das Gold bestimmt, indem die Lösung durch schweflige Säure gefällt und das gesammelte Gold im Sprengelvakuum erhitzt wurde. In der anderen Portion wurde das Chlor durch die Lösung einer gewogenen, etwas überschüssigen Menge von reinem Silber gefällt. Im Filtrat vom Chlorsilber wurde dieser kleine Silberüberschuß durch Titration mit n/100-Bromwasserstoffsäure ermittelt. Sämtliche Wägungen sind auf das Vakuum reduziert. In fünf Versuchen wurde für 2,8244 bis 8,4212 g Au 4,6371—13,8280 g Ag verbraucht. Daraus folgt das Verhältnis $3Ag : Au = 100 : 60,910$ (Min. = 60,898; Max. = 60,923). Für das Atomgewicht des Goldes ergibt sich der moderne Wert **Au = 197,135** (m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Au = 197,221** (a).
(Die entsprechende Zahl von Krüß im Vakuum ist Au = 197,111!)

b) Bestimmung des Verhältnisses $AuBr_3 : Au : 3Ag$. Dieselbe wurde gleich der vorigen, aber mit dem Auribromid ausgeführt. In sechs Versuchen wurde für 2,7498—10,5233 g Au 4,5141—17,2666 g Ag verbraucht. Das Verhältnis ist $3Ag : Au = 100 : 60,927$ (Min. = 60,911; Max. = 60,945). Daraus ergibt sich für das Atomgewicht der moderne Wert **Au = 197,190** (m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Au = 197,275** (a).

c) Ermittelung des Verhältnisses $KAuBr_4 : Au : 4Ag$. Das Kaliumbromoaurat wurde durch fünfmaliges Umkristallisieren gereinigt und in Wasser gelöst. In gewogenen Anteilen dieser Lösung wurde einerseits der Gehalt an Gold bestimmt, andererseits wurde das Brom durch eine genau ermittelte Menge Silber niedergeschlagen und titriert. In vier Versuchen, wobei das Gold 2,4455 — 7,9612 g und das Silber 5,3513 — 17,4193 g wog, wurde das Verhältnis $4Ag : Au = 100 : 45,689$ (Min. = 45,673; Max. = 45,699) gefunden. Daraus ergibt sich für das Atomgewicht des Goldes der moderne Wert (Ag = 107,883) **Au = 197,163** (m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Au = 197,249** (a).
(Der dem letzteren nicht ganz analoge Wert von Krüß beträgt Au = 197,242.)

d) Ermittelung des Verhältnisses $N(CH_3)_3HAuCl_4 : Au$. Im Golddoppelsalze mit dem Trimethylaminchlorhydrat oder dem Trimethylammonium-Chloroaurat wurde durch vorsichtiges Erhitzen und Glühen der Gehalt an Gold bestimmt. In fünf Versuchen wurde aus 3,5744 — 15,5263 g des Salzes

2,7579 — 7,6831 g Gold erhalten. Daraus ergibt sich das Verhältnis $N(CH_3)_3 HCl$: Au = 50,526 : 49,474 und aus diesem für das Atomgewicht der moderne Wert (Ag = 107,883) **Au = 197,716** (m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Au = 197,776** (a).
Diese zu hohe Zahl ließe sich dadurch erklären, daß das benutzte Amin nicht ausschließlich ein tertiäres war.

e) Ermittelung des Verhältnisses Ag:Au auf elektrochemischem Wege. Das elektrochemische Äquivalent wurde in seiner Beziehung zu demjenigen des Silbers dadurch bestimmt, daß durch denselben Strom Lösungen von $KAu(CN)_2$ und $KAg(CN)_2$ zersetzt und die ausgeschiedenen Metalle gewogen wurden. In fünf Versuchen wurde gegen 3,5123 bis 6,3088 g Au, 1,9223 bis 3,4487 g Ag erhalten. Aus dem Verhältnis Ag : Au = 100 : 182,808 (Min. = 182,713; Max. = 182,933) ergibt sich der moderne Atomgewichtswert (Ag = 107,883) **Au = 197,219** (m)
und der antike Wert (Ag = 107,930) **Au = 197,305** (a).

f) Ermittelung des Verhältnisses H:Au. Mallet ist bekanntlich stets ein warmer Befürworter der Wasserstoffeinheit gewesen und er stellte zwei Versuchsreihen an, um das Atomgewicht des Goldes, eine bedeutende Größe, mit der 198 mal kleineren Größe, der Wasserstoffeinheit, direkt oder indirekt zu vergleichen, zu messen. Dazu bediente er sich zweier Methoden.

α) Ohne auf die zahlreichen Einzelheiten einzugehen, die in der sehr lesenswerten Originalabhandlung nachzusehen sind, bemerken wir nur, daß die erste Methode darin bestand, daß Mallet das elektrochemische Äquivalent des Goldes mit demjenigen des Wasserstoffs verglich, indem er durch denselben Strom einerseits eine Lösung von Kaliumaurocyanid, andererseits in einem sinnreich konstruierten Voltameter enthaltene verdünnte Schwefelsäure zersetzte. Das Gewicht des ausgeschiedenen Goldes wurde mit dem Gewichte des aus seinem Volumen berechneten Wasserstoffs verglichen. In drei Versuchen wurde gegen 4,0226—4,0955 g Au 227,03—231,55 cm^3 Wasserstoff (bei 0^0 und 760 mm) erhalten. Mallet nahm für das Gewicht eines Liters Wasserstoff die korrigierte Regnaultsche Zahl lH = 0,08979 g an. Mit der Morleyschen Zahl lH = 0,089873 g umgerechnet erhält man für den Wasserstoff zwischen 0,0204049—0,0208106 g liegende Werte, die zu dem Verhältnis $H : Au^I$ = 1 : 196,970 (Min. = 196,803; Max. = 197,149) führen. Mit H = 1,00762 ergibt sich als Atomgewicht des Goldes die (einzige) Zahl **Au = 198,47** (m).

β) Die zweite Methode bestand darin, daß zunächst die Wasserstoffmenge ermittelt wurde, die sich entwickelt, wenn man durch fraktionierte Destillation im Sprengel-Vakuum gereinigtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Der Wasserstoff wurde in einem Apparate entwickelt und aufgefangen, wie er bei der Bestimmung des Atomgewichts des Aluminiums angewandt wurde, doch ist seine Konstruktion nur aus der Zeichnung im Original ersichtlich (S. 432). Als Mittel von vier Versuchen fand Mallet, daß 1 g Zink 341,93 cm^3 Wasserstoff (0^0, 760 mm) entwickelt.*) Dann wurde eine Auflösung von neutralem Goldtrichlorid oder Goldtribromid mit etwas mehr Zink behandelt, als dem Goldgehalt entspricht, und zwar bis zur vollständigen Ausfällung des

*) Aus diesen Daten kann das Atomgewicht des Zinks abgeleitet werden, denn 341,93 cm^3 Wasserstoff = 0,03073 g. Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Zinks Zn = 65,58 statt 65,40, was einen Maßstab der Genauigkeit derartiger Bestimmungen gibt. Doch ist diese Zahl von Mallet immerhin besser, als die auf gleichem Wege von Reynolds und Ramsay 1887 erhaltene Zahl Zn = 65,78.

Goldes. Endlich wurde, ohne den Apparat zu öffnen, zum Zink verdünnte Schwefelsäure gebracht und das Volum des Wasserstoffs gemessen, welcher sich bei der vollständigen Auflösung des Zinks aus der Säure entwickelt. Wenn man das letztere Volum von dem Wasserstoffvolum in Abzug bringt, welches der ganzen zur Fällung des Goldes angewandten Zinkmenge entspricht, so ergibt sich die einem H-Äquivalent des Goldes äquivalente Wasserstoffmenge. Wir geben die Data der sechs ausgeführten Versuche, da das Resultat derselben zur Ableitung des richtigen Atomgewichts des Goldes ohnehin unbrauchbar ist, in gekürzter Form wieder, indem wir ausnahmsweise die Summen der angewandten und gefundenen Stoffe anführen. Dem zur Fällung des Goldes angewandten Zink entsprachen 6434,19 cm^3 Wasserstoff. Das Zink fällte 37,1210 g Gold aus und entwickelte außerdem aus der Schwefelsäure 135,16 cm^3 Wasserstoff, so daß den 37,1210 g Gold 6299,03 cm^3 Wasserstoff entsprechen. Dieses Wasserstoffvolum wiegt 0,56113 g und das Verhältnis der Äquivalente ist $H : Au = 1 : 65,5718$. Daraus ergibt sich das Verhältnis der Atomgewichte $3H : Au^{III}$ zu $3 : 196,715 = 1,00762 : 198,214$. Das auf $O = 16$ bezogene Atomgewicht des Goldes ist **Au = 198,21.**

Bemerkung. Der in der Originalabhandlung von Mallet enthaltene auf die unpraktische Wasserstoffeinheit $H = 1$ und die unrichtige sekundäre Basis $O = 15,96$ bezogene Wert beträgt $Au = 196,90$, und dieser stimmt mit dem aus allen seinen sieben Versuchsreihen abgeleiteten Wert $Au = 196,91$ ganz ausgezeichnet überein. Eine solche Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlenwerte ist aber viel gefährlicher als eine Nichtübereinstimmung der Resultate, denn es ist menschlich und begreiflich, daß sich, im Falle einer Übereinstimmung, der Forscher sehr selten die Frage stellt, ob in den Methoden oder den der Berechnung zugrunde liegenden Daten Fehlerquellen vorkommen, während Nichtübereinstimmungen zur Entdeckung von solchen Fehlerquellen führen können. Dies hat sich bei den Atomgewichtsbestimmungen nur zu oft gezeigt. Kaum hatte Mallet seine Arbeit publiziert, so erbrachte die Untersuchung von Cooke und Richards die unerwartete wichtige Tatsache, daß das von Mallet und anderen angenommene Verhältnis der Atomgewichte $H : O = 1 : 15,96$ unrichtig ist, und daß auch $H = 1,0025$ der Basis $O = 16$ nicht entspricht, sondern $H = 1,008$ beträgt. Berechnet man die Versuchsdata von Mallet mit dem richtigen Gewicht des Wasserstoffgases und dem richtigen Atomgewicht des Wasserstoffs, so beträgt das auf $O = 16$ bezogene Atomgewicht $Au = 198,21$, welche Zahl von dem mittleren, richtig auf $O = 16$ bezogenen Atomgewicht $Au = 197,21$ um eine volle Einheit differiert, ein Beweis, daß die Wasserstoffeinheit als Grundmaß der Atomgewichte ungeeignet ist!

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Anzahl der brauchbaren Versuche	Atomgewicht des Au(O = 16) antiker Ag = 107,930	moderner Wert Ag = 107,883
Berzelius	1813	$AuCl_3 : 2Au^{III} : 3Hg^{II}$		197,35	—
Pelletier	1819	$AuJ : Au$		238	—
Javal	1821	Analyse des Au_2O_3		201	—
		„ „ $KAuCl_4$		104	—
Figuier	1823	„ „ $NaAuCl_4$		179	—
Berzelius	1844	$KAuCl_4 : KCl : Au$		196,71	—
Levol	1850	$AuCl_3 : Au : BaSO_4$		196,55	—

Autor	Jahr	Verhältnis	Anzahl der brauchbaren Versuche	Atomgewicht des Au(O = 16) antiker Ag = 107,930	moderner Wert Ag = 107,883
J. Thomsen	1876	$HAuBr_4 \cdot 5H_2O$: Au : 4Br		197,48	—
Krüß	1886	a) $AuCl_3$: Au : 3AgCl		197,054	197,139
		dasselbe im Vakuum		197,026	197,111
		b) α) $KAuBr_4$: Au	(9)	197,212*	197,125*
		β) $KAuBr_4$: Au : 4AgBr	(5)	197,242*	197,156*
		dasselbe im Vakuum		197,217	197,131
		γ) $KAuBr_4$: Au : 3Br		197,126	197,040
		δ) $KAuBr_4$: Au : KBr		197,164	197,077
		dasselbe im Vakuum		197,087	197,000
		dasselbe in anderer Weise berechnet		197,536	197,450
		dasselbe im Vakuum		197,459*	197,373*
Thorpe und Laurie	1887	a) $KAuBr_4$: Au : KBr	(8)	197,356*	197,270*
		b) Au + KBr : Au : Ag	(9)	197,325*	197,239*
		c) Au + KBr : Au : AgBr	(8)	197,340*	197,254*
Mallet	1889	a) $AuCl_3$: Au : 3Ag	(5)	197,221*	197,135*
		b) $AuBr_3$: Au : 3Ag	(6)	197,275*	197,190*
		c) $KAuBr_4$: Au : 4Ag	(4)	197,249*	197,163*
		d) $N(CH_3)_3HAuCl_4$: Au		197,78	197,72
		e) Ag : Au elektrochemisch	(5)	197,303*	197,219*
		f) H : Au^{I}		—	198,47
		g) 3H : Au^{III}		—	198,21
		Summe der guten Versuche	(63)		

Schlußfolgerung. Zur Ableitung des Mittelwertes für das Atomgewicht des Goldes lassen wir die mit demselben bis auf einige Einheiten der zweiten Dezimalstelle übereinstimmende Zahl von Berzelius 1813, da diese Übereinstimmung doch nur zufällig ist, sowie die recht gute Zahl von J. Thomsen 1876, nebst den übrigen unbrauchbaren Zahlen, aus. Wir leiten das Atomgewicht des Goldes selbstverständlich nur aus den von Krüß, von Thorpe und Laurie, sowie von Mallet erhaltenen Resultaten ab. Die guten Resultate von Mallet weisen darauf hin, daß die meisten Resultate von Krüß etwas zu niedrig sind, wohl deshalb, weil er eine zu große Korrektion für den Gehalt an freiem Gold im $KAuBr_4$ angebracht hatte, während die Resultate von Thorpe und Laurie der Wahrheit viel näher liegen, aber wohl um einige Einheiten der zweiten Dezimalstelle zu hoch sind. Von den Werten von Krüß verwerfen wir den aus dem Verhältnis $AuCl_3$: Au : 3AgCl abgeleiteten sub a) angeführten Wert, da derselbe wie die analogen Bestimmungen von Mallet a) und b) unzweifelhaft zeigen, zu niedrig ist und durch Anbringung der Vakuumkorrektion sogar auf Au = 197,03 resp. 197,11 sinkt; ferner den aus dem Verhältnis $KAuBr_4$: Au : 3Br abgeleiteten, sub b, γ) angeführten, ebenfalls zu niedrigen Wert, da wohl auch der geringe Wassergehalt der Kristalle als Verlust = 3Br angenommen wurde; endlich den aus dem Verhältnis δ) $KAuBr_4$: Au : KBr abgeleiteten unrichtigen Wert, den wir

durch den richtigeren, von uns abgeleiteten, ersetzt haben. Die drei Wertpaare, die wir von den Resultaten von Krüß zur Berechnung des Mittelwertes benutzen, sowie alle drei brauchbare Werte von Thorpe und Laurie und drei Werte von Mallet haben wir mit einem * bezeichnet. Von den von Mallet erhaltenen Resultaten haben wir aus den im Texte angeführten Gründen die zu hohen Zahlen d), f), g) verworfen. Die Anzahl der bei jeder brauchbaren Bestimmung ausgeführten Versuche wurde durch links davon stehende, eingeklammerte Zahlen angegeben und jeder Atomgewichtswert erhielt bei der Berechnung des schließlichen Mittelwertes ein dieser Anzahl von Versuchen proportionales Gewicht, so daß als Mittelwert Au = 197,20 (m) und 197,29 (a) herauskommt.

Sollte sich eine Neubestimmung des Atomgewichts des Goldes als notwendig oder möglich erweisen, so müßten bei der Analyse des Salzes $KAuBr_4$ z. B. die folgenden Punkte berücksichtigt werden. 1. Zentrifugales Ausschleudern des umkristallisierten Salzes. 2. Nach der Reduktion im Wasserstoffstrome müßte das im Rückstande Au + KBr erhaltene Bromkalium durch Schmelzen in mit etwas Bromwasserstoffsäure gemischtem Stickstoff in den normalen Zustand übergeführt werden. 3. Die Bestimmung des Verhältnisses KBr:Ag oder KBr:AgBr müßte in moderner Weise ausgeführt werden, d. h. unter Vermeidung der Okklusion des Bromkaliums oder des Silbernitrats durch das Bromsilber und unter Anwendung des Nephelometers, und dasselbe gilt von der Bestimmung der Verhältnisse $KAuBr_4$: 4Ag oder 4AgBr. 4. Bei der Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents des Goldes müßte eine Reihe von Feinheiten im Auge behalten werden (siehe Richards und Heimrod, bei der Bestimmung der elektrolytischen Äquivalente des Ag:Cu). 5. Es müßte die Frage im Auge behalten werden: Unter welchen Bedingungen erhält man ein mit dem völlig reinen normalen Silber, dessen Bereitung eigentlich erst vor 2—3 Jahren Richards gelungen ist, vergleichbares normales Gold?

Das Atomgewicht des Goldes ist:

moderner Wert (Ag = 107,883) **Au = 197,20** (II)
und antiker Wert (Ag = 107,930) **Au = 197,29**

mit einer Unsicherheit, die einige oder mehrere Einheiten der zweiten Dezimalstelle betragen kann. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten, ein so hohes Atomgewicht zu bestimmen, kann dasselbe als recht gut ermittelt angesehen werden. Clarke berechnet aus allen Daten Au = 197,342, gibt aber, nach Verwerfung einer Reihe von Resultaten, der Zahl Au = 197,235 den Vorzug. Die internationale Atomgewichtskommission rundet diese, etwas zu niedrige Zahl zu Au = 197,2 ab.

Literatur.

1) Berzelius, Kgl. Vetensk. Akad. Handl., 1813, 185; Schweiggers. Journal **7**, 47, 1813.
2) Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl., Bd. 3, S. 1212, 1845.
3) Pelletier, Ann. chim. phys. **15**, 5, 1819.
4) Javal, Ann. chim. phys. **17**, 337, 1821.
5) Figuier, Ann. chim. phys. **19**, 177, 1823.
6) Berzelius, Kongl. Vet. Akad. Handl. för 1844, auch Lehrbuch, 5. Aufl., 3. Bd. 1212, 1845.

7) Levol, Ann. chim. phys. [3] **30**, 59, 1850.
8) Jul. Thomsen, Journ. prakt. Chemie **13**, 345, 1876.
9) Krüß, Liebigs Annalen **238**, 30—77 und 241—275, 1887; ferner Berichte **20**, 2365, 1887 und Berichte **21**, 126, 1888.
10) Thorpe und Laurie, Journ. Chem. Soc. **51**, 565—576, 1887.
11) Krüß, Berichte **20**, 2365, 1887.
12) Thorpe und Laurie, Journ. Chem. Soc. **51**, 866, 1887.
13) Mallet, Phil. Trans. **180**, 395—441, 1889.

Brauner.

Gold.

Das Gold ist das edelste der Metalle. In diesem Ausdruck liegt nicht nur die Kennzeichnung der hervorstechendsten, jedermann bekannten Eigenschaften des Goldes, er charakterisiert auch das gesamte chemische Verhalten desselben im Vergleich zu dem Verhalten anderer Metalle. Zu den Hauptkennzeichen der Edelnatur gehört die Widerstandsfähigkeit des Metalls gegenüber der Einwirkung der Atmosphäre und im Zusammenhang damit das Vorkommen desselben in gediegenem Zustand, sowie eine verhältnismäßige Einfachheit der Gewinnungsmethoden.

Trotz der relativen Seltenheit seines Vorkommens ist daher das Gold auch schon in ältesten Zeiten bekannt gewesen. Die ältesten geschichtlichen Urkunden berichten von der Schönheit und dem Wert des Goldes, so Homer und die Bibel.

Das Vorkommen des Goldes.

Der größte Teil des Goldes wird in gediegenem Zustand gefunden, und zwar entweder auf primärer Lagerstätte als sog. Berggold, in Gängen, deren wesentlicher Bestandteil der Regel nach Quarz ist, oder als sog. Seifen- oder Waschgold auf sekundärer Lagerstätte als Staub, Körner, feine Blättchen, aber auch in größeren Stücken.

In den Quarzgängen findet sich das Gold in mehr oder weniger feiner Verteilung, meist in Begleitung von Arsen- und Schwefelverbindungen, wie Eisen-, Kupfer-, Arsenkies, Zinkblende, Bleiglanz, Antimonglanz, vielen Silbererzen, in den Pyriten häufig in so feiner Verteilung, daß selbst mit dem Mikroskop keine metallischen Teilchen wahrnehmbar sind. Man hat deshalb vielfach angenommen, daß das Gold in diesen Erzen in Form einer Schwefelverbindung [1]) enthalten wäre, namentlich auf Grund der Beobachtung, daß aus solchen Erzen das Gold meist nur zum kleineren Teil durch Amalgamation gewonnen werden kann, während der größere Teil erst nach dem Abrösten der Erze amalgamierbar wird. Zwingend ist dieser Grund für die Annahme einer Goldverbindung aber nicht, da die Amalgamierung sehr wohl auch durch Bedeckung mit der nicht metallischen Erzmasse erschwert werden kann.

Das Gold der Quarzgänge ist häufig kristallisiert und zwar in Form regulärer Oktaeder mit die Kanten abstumpfenden Dodekaederflächen, auch in Würfeln (Siebenbürgen), Granatoedern (Ural, Brasilien), sowie andern regulären Formen. Gelegentlich sind auch hexagonale Formen beobachtet.

Der Goldgehalt der Erze ist an den verschiedenen Fundorten sehr verschieden; er beträgt vielfach nur wenige g, gelegentlich aber auch mehrere

Hundert g per ton. Er variiert auch am selben Fundort mit der Tiefe, so zwar, daß er mit zunehmender Tiefe abnimmt.

Das Seifen- oder Waschgold verdankt seine Entstehung einem Zerstörungsvorgang innerhalb der goldführenden Gesteinsmassen unter der Einwirkung der Atmosphäre und des Wassers. Es findet sich in den Flußsanden und Sandablagerungen aller goldführenden oder ehemals goldführenden Gegenden, meist in Begleitung von Quarzsand, Ton, Glimmer, Serpentin, Titan-, Magnet- und Chromeisenstein, Zinnstein, Granat, Spinell, Zirkon, Platin, Diamanten. Oft finden sich innerhalb dieser Sande auch größere Stücke von zuweilen geschmolzenem Aussehen, sog. Nuggets oder Pepite, gelegentlich solche im Gewicht von mehreren Kilogramm.

In nicht gediegenem, vererztem Zustande kommt das Gold nur in Verbindung mit Tellur vor, und zwar[2])

entweder als Schrifterz (Tellurgoldsilber, Sylvanit) mit 24 bis 30 Proz. Gold, 3 bis 15 Proz. Silber, 58 bis 62 Proz. Tellur, namentlich in Siebenbürgen, Californien und Colorado;

oder als Tellursilber (Hessit), in dem ein Teil des Silbers durch Gold vertreten ist,

als Calaverit, wesentlich $AuTe_2$ mit wenig Silber,

als Petzit, mit größerem Silbergehalt,

als Blättererz (Nagyagit), eine Verbindung von Blei, Gold und Kupfer mit Schwefel, Tellur und Antimon,

oder als Weißtellur, eine Verbindung von Gold, Silber und Blei mit Tellur und Antimon. Alle diese Erze finden sich namentlich in Siebenbürgen.

Welches die Fundorte der Alten gewesen sind, wissen wir nicht. Als feststehend dürfte aber gelten, daß Fundstellen von ungeheurem Reichtum im Altertum bestanden haben, die heute erschöpft sind. In der alten Welt sind es heute nur noch zwei Länder, welche erheblichen Anteil an der Weltproduktion haben: Rußland und Südafrika. Gewonnen wird Gold außerdem in Japan, China, Persien, Indien und Korea. In Europa sind nur einige wenige Fundstellen von einiger Bedeutung, so z. B. Siebenbürgen. Ferner wird Gold gewonnen in Ungarn, Schweden und Norwegen. Verschwindend klein ist die Produktion Deutschlands.

Von großer Bedeutung ist seit etwa 15 Jahren die Goldproduktion Südafrikas (ehemalige Transvaal-Republik) geworden. Die eigenartigen Verhältnisse der dortigen Fundstellen erforderten allerdings zu ihrer Nutzbarmachung ein wesentlich verfeinertes Gewinnungsverfahren, und die dortigen Erfordernisse haben wohl in erster Linie auf die Entwicklung des Cyanidlaugeverfahrens bestimmend gewirkt, das seinerseits wieder befruchtend und fördernd auf die Goldindustrie aller Länder gewirkt hat. Im Jahre 1905 wurden in der ehemaligen Transvaalrepublik 152324 kg Feingold, in den Vereinigten Staaten 132520, in Australien 129369 kg gewonnen, während die gesamte Weltproduktion im selben Jahre 573597 kg betrug.[3])

Nicht ganz unerheblich sind die Goldmengen, die, besonders seit dem mächtigen Aufschwung dieser Industrie in Amerika, durch die Kupferelektrolyse aus dem Kupfer gewonnen werden. Es gibt wohl kein Kupfer irgendwelcher Herkunft, das ganz goldfrei wäre, und je mehr sich die Technik der Kupferelektrolyse vervollkommnet, um so weniger geht von diesem Gold verloren. Neuerdings beginnt man sogar, das besonders reine Kupfer vom Lake Superior noch der Elektrolyse zu unterwerfen. Die drei Metalle Gold,

Silber und Kupfer kommen überhaupt fast ausnahmslos in der Natur zusammen vor, keines derselben wird ganz frei von Beimengungen der beiden andern gefunden. Sehr häufig, wenn nicht immer, finden sich daneben auch geringe Mengen von Platinmetallen, meist 1 bis einige Zehntel Prozent oder auch unter $^1/_{10}$ Proz. der Goldmenge, und alle diese als Beimengungen früher unbeachtet gebliebenen Edelmetalle können vermöge der neueren Methoden der Scheidung mittelst Elektrolyse gewonnen werden.*)

Die Gewinnung des Goldes.

Gold wird gewonnen:

1. entweder durch rein mechanische Aufbereitungs- und Waschprozesse,
2. oder durch Aufbereitung der Erze, verbunden mit gleichzeitiger oder darauffolgender Amalgamation,
3. oder durch chemische Laugeprozesse,
4. oder aus gewissen Hüttenprodukten durch Schmelzprozesse.

Letztere bestehen, wie die zur Gewinnung des Silbers angewandten Verfahren, in der Herstellung eines gold- und silberhaltigen Bleis. Sie werden in der Regel nur für silberreiches Material oder für die sog. rebellischen oder refraktorischen Erze angewandt, d. h. für antimon- und arsenhaltende Erze, die sich nach keinem der im folgenden zu besprechenden Verfahren verarbeiten lassen.

Die Waschprozesse. Ausschließlich durch Waschprozesse kann das Gold natürlich nur dann gewonnen werden, wenn es in metallischem Zustand vorhanden ist und auch dann nur, wenn es nicht, wie häufig vorkommt, in mikroskopischen Teilchen über die Erzmasse verteilt ist. Das Waschen ist ein methodisches Schlämmen, das den Zweck verfolgt, die spezifisch leichteren Gesteinsmassen abzuschlämmen, während die schwereren Goldteilchen zu Boden sinken sollen.[4]) Direkt anwendbar ist dies Verfahren auf goldführende Sande, nach voraufgegangener Zerkleinerung auch auf goldführende Gesteine. Die Zerkleinerung geschieht in Apparaten, wie sie auch sonst in der chemischen Technik angewandt werden: Steinbrechern, Kollergängen, Mahlgängen usw.

Das Waschen erfolgt teils in von der Hand bedienten Apparaten (Schalen, tiefen eisernen Pfannen, in der „Wiege" usw.) oder in ausgedehnten Gerinnen. Zur Auflockerung und Zerkleinerung der oft massigen Erd- und Kiesablagerungen, aus denen das Gold gewonnen werden soll, bedient man sich in Californien seit langem des sog. hydraulischen Abbaus. Es wird unter ziemlich großem Druck Wasser gegen die Erdmassen geschleudert, diese zerfallen und werden sodann zum Zweck der Goldabscheidung in weit ausgedehnte Gerinne geleitet, die mit Steinen gepflastert sind, deren Zwischenräume Quecksilber enthalten. Es wird also auch bei diesem Verfahren schon Quecksilber zum Auffangen des Goldes benutzt.

Das Amalgamierverfahren. Vom chemischen Standpunkt betrachtet ist die Amalgamation des Goldes ein höchst einfacher Prozeß. Die technische Verwertung des Verfahrens ist jedoch an eine Reihe von Bedingungen geknüpft. Bei kiesigen Erzen muß der Amalgamation zunächst ein Röst-

*) Nach einer Schätzung von T. Ulke (in „Mineral Industry" 1902) hätte das täglich in zehn elektrolytischen Anlagen der Vereinigten Staaten aus Kupfer gewonnene Goldquantum ca. 28½ kg, d. h. im Jahre etwa 10000 kg betragen.

prozeß zum Zweck der Beseitigung des Schwefels voraufgehen. Unter allen Umständen ist eine äußerst feine Zerkleinerung erforderlich, die entweder in besonderen Apparaten oder, wie in den heute meist angewandten Pochwerken, gleichzeitig mit der Amalgamation vorgenommen wird. Das gewonnene flüssige Amalgam wird filtriert, d. h. durch Leder gepreßt, wobei der Hauptteil des Goldes in Gestalt eines festen Amalgams zurückbleibt, aus dem es durch Abdestillieren des Quecksilbers gewonnen wird.

Trotz der weitgehenden Vervollkommnung in der Apparatur gelingt es auch heute nicht, diesen Prozeß derart zu leiten, daß der Erzmasse in dem Hauptverfahren das Gold sogleich bis auf die Gewinnung nicht lohnende Spuren extrahiert wird. Teilweise infolge chemischer Veränderungen an der Oberfläche der Goldteilchen, teilweise infolge Umhüllung derselben mit der Erzmasse, schließlich auch infolge des Fortschwimmens von bei der Zerkleinerung zu dünnen Blättern abgeplatteten Goldteilchen auf der Oberfläche des Quecksilbers entzieht sich stets ein gewisser Teil des Goldinhalts der Amalgamierung und geht in die „Pochtrübe“. Die letztere wird zunächst durch eine Art Waschprozeß auf den sog. Frue Vanners konzentriert. Das Produkt dieser Konzentration, die Concentrates, werden meistens nach dem Plattner-Verfahren mit Chlor behandelt. Die Abgänge sondern sich in einer weiteren Operation in ca. 60 Proz. gröbere Mehle (tailings), und 40 Proz. Schlämme (slimes), die heute fast ausnahmslos mit Cyankalium ausgelaugt werden.

Die Laugeprozesse. 1. Das Plattnersche Extraktionsverfahren mit Chlor.[5]

Bevor aus einem Erz oder einem Zwischenprodukt das Gold mit Chlor extrahiert wird, ist das Material zunächst oxydierend und dann chlorierend zu rösten[6]), damit möglichst alle Metalle außer Gold in Chloride übergeführt sind, wenn die eigentliche Behandlung mit Chlor beginnt. Bei der letzteren wird dann im wesentlichen Chlor nur noch zur Chlorierung des Goldes verbraucht. Aus der gewonnenen Lösung wird das Gold durch Schwefelwasserstoff oder durch Eisenvitriol gefällt, oder die Lösung wird durch Holzkohle filtriert, wobei sich alles Gold auf derselben niederschlägt und durch Verbrennen der Kohle gewonnen wird. Eine Verbesserung des Plattnerschen Verfahrens soll durch Einführung des Chlors unter Druck[7]) zu erzielen sein. Mehrfach vorgeschlagen ist, anstatt fertiges Chlorgas einzuleiten, das Chlor in der zu extrahierenden Masse selbst zu erzeugen, z. B. durch Mischung mit Chlorkalk und Schwefelsäure[8]) oder mit Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure oder auch durch einen elektrolytischen Prozeß.

Als ein wesentlicher Fortschritt wurde von verschiedenen Seiten die Einführung von Brom statt Chlor empfohlen.[9]) Daß Brom energischer auf Gold einwirkt als Chlor, steht im Einklang mit den eigentümlichen Verhältnissen der analogen Verbindungen des Goldes mit Chlor und Brom, die die thermochemischen Untersuchungen Thomsens aufgedeckt haben. Brom bildet mit Gold komplexe Bromide von weit größerer Bildungsenergie und Beständigkeit als Chlor. Darauf ist auch die Beobachtung[10]) zurückzuführen, daß gesättigtes 0,2 Proz. bromhaltendes Bromwasser annähernd ebensoviel Gold in Lösung bringt wie gesättigtes, 0,76 Proz. chlorhaltendes Chlorwasser. Die Ausfällung des Goldes aus der Bromidlösung verläuft ebenso wie aus der Chloridlösung. Zur Wiedergewinnung des Broms ist die Lösung nur mit Chlor zu behandeln. Doch scheint es, als wenn erhebliche Brom-

verluste nicht zu vermeiden sind, was die Anwendbarkeit des Verfahrens in der Praxis wesentlich einschränkt.

2. Das Cyanidverfahren.[11])

Weit größere Bedeutung als die genannten Verfahren hat für die Technik das Cyanidverfahren gewonnen, d. h. das Verfahren der Auslaugung mit Cyankalium und nachherigen Ausfällung des Goldes mit Zink oder mit dem elektrischen Strom.

Während die Eigentümlichkeit des Cyankaliums, Gold aufzulösen, lange bekannt war*), gelang es erst Mac Arthur und Forrest 1885, diese Eigenschaft für die Goldindustrie nutzbar zu machen. Ihr Verfahren wurde 1888 zuerst in Australien praktisch erprobt.

Das auszuziehende Material wird zunächst zur Beseitigung etwa vorhandener Metallsalze, wie Eisenvitriol u. a., oder Säuren mit schwacher Alkalilösung, dann mit ca. 0,35prozentiger, weiterhin mit ca. 0,08prozentiger Cyankaliumlösung und schließlich mit Wasser gelaugt. Die goldhaltige Lauge fließt darauf in die Fällkasten, in denen sie mit Zinkspänen entgoldet wird. Das Gold fällt in Form eines losen Pulvers auf dem Zink nieder, wird nach Entleerung der Tanks von demselben abgespült, getrocknet, zur Entfernung des Zinkgehalts geröstet und geschmolzen.

Die Laugung selbst würde ebenso vorteilhaft mit noch schwächerer Cyankaliumlösung vorzunehmen sein. Doch wird die Entgoldung mit Zink in diesem Fall unvollständig. Mit Rücksicht hierauf empfiehlt W. v. Siemens[12]) Entgoldung der Laugen durch den elektrischen Strom unter Anwendung von Eisenanoden und Kathoden aus Bleifolie. Man arbeitet mit sehr geringen Stromdichten, bis zu 0,5 Amp. pro qm. Dabei fällt das Gold in zusammenhängender Schicht auf dem Blei nieder. Letzteres wird, nach der Entfernung aus dem Bad, abgetrieben, und man erhält dabei ein Gold, das, abgesehen von Verunreinigungen verschiedener Art, meist erhebliche Mengen Silber und auch Blei hält und einer Scheidung unterworfen werden muß.

Für die Beurteilung der zahllosen Abänderungsvorschläge, die für das Cyanidverfahren gemacht worden sind, gibt die Theorie des Verfahrens die nötigen Anhaltspunkte.

Der Erfinder des Verfahrens, Mc Arthur, neigte zu der Ansicht, daß das Gold sich, ebenso wie Kupfer, unter Wasserstoffentwicklung in Cyankaliumlösung auflöse. Tatsächlich verläuft der Lösungsvorgang aber wesentlich anders. Das Gold bedarf nämlich, damit es sich in Cyankalium löst, des Zutritts der Luft.**) Ähnlich [13]) sollen sich auch Blei, Wismut, Antimon, Cadmium, Silber und Quecksilber verhalten, während sich wie Kupfer, also auch bei Abschluß der Luft, unter Wasserstoffentwicklung Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Aluminium lösen. Im Zusammenhang damit steht ein weiterer Unterschied zwischen den Edelmetallen Gold und Silber einerseits und Kupfer, Nickel usw. andererseits. Bei letzteren nimmt die Löslichkeit mit der Konzentration der Cyankaliumlösung stetig zu, bei ersteren dagegen scheint nach Maclaurin[14]) bereits bei einer sehr niedrigen Konzentration ein Maximum

*) Nach Albano Brand (Berg- u. Hüttenm. Ztg. **53**, 73, 381, 389) wurde die Löslichkeit des Goldes in Cyankaliumlösungen 1843 von Prince Bagration entdeckt.

**) Auf diese Tatsache hat nach Alb. Brand (a. a. O.) schon Faraday aufmerksam gemacht.

der Löslichkeit zu bestehen. Die auf dieses Maximum folgende Abnahme der Löslichkeit erklärt sich aus der geringeren Löslichkeit der Luft in stärkeren Cyankaliumlösungen und der wegen deren größerer Viskosität geringeren Diffusion.

Stoffe, die den gelösten Sauerstoff verbrauchen, hemmen auch den Lösungsvorgang, wie namentlich Schwefelwasserstoff und lösliche Sulfide. Man beseitigt daher auch in der Praxis solche Sulfide, z. B. durch Zusatz von Quecksilber- oder Bleisalzen. Die erforderliche Quantität Sauerstoff ergibt sich aus der von Goyder[15]) aufgestellten Gleichung:

$$4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 4Au(CN)_2K + 4KOH.$$

Tatsächlich verläuft aber der Prozeß nicht unmittelbar im Sinne dieser Gleichung, vielmehr, wie viele andere langsame Oxydationsvorgänge, unter intermediärer Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Dieselbe ist nicht nur qualitativ nachgewiesen, vielmehr gelang es Bodländer[16]), auch den Nachweis zu führen, daß der quantitative Verlauf den folgenden beiden Gleichungen entspricht:

$$1.\quad 2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2Au(CN)_2K + 2KOH + H_2O_2,$$

$$2.\quad 2Au + 4KCN + H_2O_2 = 2Au(CN)_2K + 2KOH.$$

Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd beschleunigt daher auch die Auflösung des Goldes. Auf ähnlichen Vorgängen beruht auch die Wirkung verschiedener oxydierender Zusätze, die für das technische Verfahren in Vorschlag gebracht worden sind, wie z. B.:

Ferricyankalium, Kaliumpermanganat, Kaliumchromat[17]), Natriumsuperoxyd[18]), Bariumsuperoxyd[19]), Bromcyan[20]), Chlorcyan[21]), Persulfate, Nitro- und Nitrosoverbindungen, Nitrobenzol, Nitrophenol u. a.[22])

Alle diese Zusätze sollen nur die Lösung des Goldes und Silbers erleichtern, ohne daß sie die Auflösung der unedlen Metalle befördern. Die Mitlösung der letzteren ist natürlich nicht ganz zu verhindern, da nicht nur fast alle Metalle selbst, sondern auch viele Sulfide der Begleiter des Goldes, sich in Cyankalium auflösen. Als einziges wirksames Mittel zur Verhütung des dadurch verursachten Cyankaliumverbrauchs hat sich in der Praxis die Anwendung sehr dünner Lösungen erwiesen. Dem stetigen Fortschritt der Technik in dieser Richtung ist nur durch die Bedingung der vollständigen Fällbarkeit des Goldes aus solchen Lösungen eine Grenze gezogen.*)

Der Vorgang der Fällung des Goldes mit Zink verläuft theoretisch entsprechend der Gleichung:

$$Zn + 2Au^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + 2Au.$$

In der Praxis wird aber weit mehr Zink verbraucht, und zwar auf 1 g Gold etwa 40 g Zink, statt 6 g.[23]) Dieser Mehrverbrauch beruht darauf, daß das Zink sich in Cyankalium auch unter Wasserstoffentwicklung auflöst:

$$Zn + 2H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2.$$

Dieser letztere Vorgang wird sich in um so geringerem Maße abspielen, je reiner das Zink ist, wegen der erheblichen Überspannung, die die Abscheidung gasförmigen Wasserstoffs an reinem Zink erfordert. Die Überspannung wird schon erheblich geringer, sobald eine dünne Haut von Gold das Zink über-

*) Die Hydrolyse solcher dünner Cyankaliumlösungen ist allerdings stärker als in konzentrierteren Lösungen, ebenso die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure und die Oxydation zu Cyanat. Alle diese Quellen eines Cyankaliumverbrauchs fallen aber nicht so sehr ins Gewicht, wie die Auflösung unedler Metalle.

zogen hat, und tatsächlich ist dann die Wasserstoffentwicklung merklich stärker. Die Auflösung von Zink bedeutet aber stets einen entsprechenden Verbrauch an Cyankalium, das aus dem komplexen Zinkkaliumcyanid nur unvollständig regenerierbar ist.

Trotzdem sind vermutlich die vielfachen Vorschläge zur Anwendung von Metallpaaren, wie Zink-Kupfer[24]), Zink-Blei usw. an Stelle des Zinks in der Überzeugung gemacht worden, daß sie energischer reduzieren müssen als reines Zink, weil die Wasserstoffentwicklung an denselben lebhafter auftritt als an reinem Zink. Daß ein derartiger Zusammenhang nicht besteht, hat z. B. für die Kombination Zink-Eisen G. A. Goyder bewiesen. Für die in der Praxis wohl angewandte, zuerst Mac Arthur[25]) patentierte, später trotzdem Betty-Carter als Erfindung zugeschriebene Kombination Zink-Blei ist jedenfalls die Wirkung in der angedeuteten Richtung nicht mit Sicherheit festgestellt.

Auch der Ersatz des Zinks durch ein anderes Metall, wie Aluminium[26]), ist aus dem angegebenen Grunde nicht sehr aussichtsreich, da Aluminium in Cyankaliumlösung sich leichter löst als irgendein anderes Metall.

Bei der elektrolytischen Ausfällung des Goldes entfällt der Hauptteil der Stromarbeit an der Kathode auf Entladung von $H^{\cdot}$-Ionen und nur ein ganz geringer Anteil auf die Entladung von $Au^{\cdot}$-Ionen. Die Abscheidung der $H^{\cdot}$-Ionen bedingt eine äquivalente Vermehrung der OH'-Ionen, die Lösung wird alkalisch.

An der Anode werden, da die Lösung stets alkalisch, hauptsächlich OH'-Ionen, außerdem aber auch Cy'-Ionen unter Bildung von Cyan abgeschieden. Was aus dem freien Cyanradikal wird, ist nicht genau bekannt. Eventuell treten ähnliche Vorgänge ein, wie bei der analogen Elektrolyse der Alkalichloride, d. h. Bildung von Cyanat, das sich tatsächlich stets in der Lösung findet. Teilweise werden aber auch die Anoden angegriffen. Es bilden sich dort Eisencyanverbindungen, wie Berlinerblau u. a. Letzterer Umstand ist für die Praxis störend, so daß in dieser Beziehung der Vorschlag von Andreoli[27]), Bleisuperoxydanoden zu verwenden, als eine Verbesserung anzusehen ist.

Von sonstigen Abänderungsvorschlägen sei noch des Pelatan-Clerici-Verfahrens[28]) Erwähnung getan. Nach diesem sowie einigen andern ähnlichen Verfahren wird die elektrolytische Lösung und Fällung des Goldes in einer Operation vorgenommen. Man benutzt in diesem Fall Kathoden aus Quecksilber oder amalgamiertem Kupfer, hauptsächlich wohl, um gröbere Goldpartikelchen, die sich der Laugung entziehen, direkt zu amalgamieren.

Da neben dem Gold alle andern Metalle bei der Laugung mit Cyankalium sich mehr oder weniger mit auflösen und bei der vollständigen Entgoldung der Laugen auch großenteils wieder mit ausgefällt werden, so bedarf das resultierende Gold, wie alles andere Gold, damit es den Ansprüchen der Münztechnik genügt, noch einer Scheidung.

Die Goldscheidung.

Da man in dem technisch zu größter Vollkommenheit ausgebildeten Verfahren des Abtreibens ein Mittel in der Hand hat, aus beliebigem ein Edelmetall enthaltenden Rohmetall ein solches zu gewinnen, das außer diesen Edelmetallen nur noch unbedeutende Beimengungen nicht edler Metalle enthält, so hat die

eigentliche Goldscheidung es nur noch mit der Trennung der Edelmetalle, in erster Linie also des Silbers vom Gold zu tun. Einige Prozent Kupfer, sowie geringere Beimengungen unedler Metalle, ferner die Gegenwart von Platinmetallen beeinflussen den Gang der Goldsilberscheidung nur insofern, als sie unter Umständen eine weitere Scheidung des vom Silber befreiten Goldes erforderlich machen.

Die Scheidung des Goldes vom Silber geschieht entweder in der Weise, daß man das zu scheidende Rohmaterial mit so viel Silber zusammenschmilzt, daß das Verhältnis des Goldinhalts zum Silberinhalt nicht mehr als 1 : 3 beträgt (Quartation), und die so entstandene Legierung mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure behandelt. Oder man führt den Silberinhalt des zu scheidenden Materials in unlösliches Chlorsilber über, wie bei dem Verfahren der Königswasserscheidung und bei der elektrolytischen Goldscheidung.

Die Quartation.

Als Quartation bezeichnet man gewöhnlich, obwohl dieser Name nach dem oben Gesagten sowohl dem Verfahren der Scheidung mit Schwefelsäure wie demjenigen der Scheidung mit Salpetersäure in gleicher Weise zukommt, speziell das letztere Verfahren. Das „quartierte“, in der Praxis meist auf ein Teil Gold $2\frac{1}{2}$ Teile Silber haltende Material wird in derselben Weise behandelt wie ein goldhaltiges Silber, aus dem das Gold gewonnen werden soll.*) Zur Herstellung einer möglichst großen Oberfläche wird die Legierung granuliert und in Steinzeug- oder Porzellangefäßen mit Salpetersäure ausgekocht. Die erhaltene Silberlösung wird entweder auf Höllenstein verarbeitet, oder es wird mit Kochsalz das Silber als Chlorsilber ausgefällt und letzteres auf Silber verarbeitet. Obwohl die Scheidung mit Salpetersäure heute höchstens noch dort von Vorteil ist, wo die Gewinnung von Höllenstein lohnend und erwünscht ist, so ist sie selbst in der zweiten Modifikation, bei der kein Höllenstein gewonnen wird, in Amerika noch stellenweise in Anwendung.

Die Affination.

Nach dem Verfahren der Affination wird das mit der erforderlichen Menge Silber versetzte Gold ebenfalls granuliert und sodann in gußeisernen Kesseln (früher in Platingefäßen) mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Dieselbe wirkt auf Silber, Kupfer, Blei und andere Metalle unter Bildung der Sulfate, die sich teilweise, wie Silber- und Bleisulfat, in der konzentrierten Säure lösen. Kupfersulfat ist dagegen in der Säure schwer löslich. Das Verfahren wird daher durch Gegenwart von viel Kupfer erschwert, indem das ungelöste Kupfersulfat leicht die Granalien bedeckt und die vollständige Lösung des Silbers verhindert. In solchem Fall muß das Kochen mit Schwefelsäure mehrfach wiederholt werden.

Die Silberlösung wird von dem ungelösten Rückstand, der alles Gold enthält, abgeschöpft, mit Wasser verdünnt und das Silber mit Kupfer ausgefällt, dann die Kupfersulfatlösung in gewöhnlicher Weise auf Kupfervitriol ver-

*) An die Stelle dieses Verfahrens zur Scheidung goldhaltigen Silbers ist heute wohl an den meisten Orten die elektrolytische Silberscheidung nach **Möbius** getreten.

arbeitet.*) Das Gold wird ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen. Es hält dann nur noch unerhebliche Mengen Silber und ist für die meisten Zwecke unmittelbar zu gebrauchen.

In gewissen Fällen wird jedoch das Gold noch einer weiteren Scheidung unterworfen, die namentlich dann wünschenswert ist, wenn erhebliche Mengen Platin zugegen sind. Platin und Platinmetalle bleiben bei der Affinierung beim Gold, bei der Behandlung mit Salpetersäure geht ein Teil des Platins mit in die Lösung über. Iridium, das häufig im Gold vorkommt und in ganz geringen Mengen dasselbe schon spröde macht, wurde früher meist durch Zusatz von Salpeter beim Schmelzen beseitigt, wobei es in die Schlacken geht. Wie Pettenkofer[29]) nachwies, geht dabei aber auch alles Platin mit in die Schlacken, aus denen es nur auf umständlichem Wege zu gewinnen ist. Wenn dasselbe gewonnen werden soll, so ist entweder das nach einer der angeführten Methoden bereits vom Silber geschiedene oder das ursprüngliche Rohgold direkt einem Scheideverfahren zu unterwerfen, nach welchem zunächst das Gold mit dem Platin in Lösung gebracht und sodann die Metalle nacheinander aus der Lösung ausgefällt werden. Hierher gehört

1. Die Königswasserscheidung. Das unreine Gold wird in Königswasser aufgelöst, wobei vorhandenes Silber in Chlorsilber übergeführt wird, das in der starken Salzsäure teilweise gelöst bleibt, aber bei Verdünnung mit Wasser vollständig ausfällt. Das Platin geht vollständig, Iridium teilweise mit in Lösung. Aus der Lösung wird das Gold durch Eisenvitriol oder Eisenchlorür ausgefällt.

Größere Mengen Silber sind hinderlich, da in diesem Fall das Chlorsilber leicht Gold einschließt und vor dem Angriff der Säure schützt. Es muß dann nach dem Abgießen der Lösung erst das Chlorsilber auf mechanischem oder chemischem Wege vom Gold entfernt werden und sodann die Behandlung mit Königswasser wiederholt werden. Das Verfahren wird heute hauptsächlich noch zur Scheidung sehr platinreichen Goldes angewandt, ist aber in diesem Fall, wie allgemein, vom Standpunkt der Ökonomie, Sauberkeit und Hygiene weit weniger vorteilhaft als das elektrolytische Goldscheidungsverfahren.

2. Die Goldelektrolyse.[30]) Zum Zweck der Scheidung des Goldes durch Elektrolyse wird das Rohmetall als Anode in einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Goldchlorid aufgelöst. An den Kathoden aus reinem Goldblech scheidet sich, falls die Lösung 30—40 g Gold im Liter hält, auf 60—70^0 erwärmt wird, bei Stromdichten bis zu 1500 Ampere per qm reines Gold von 999,8 $^0/_{00}$ Feingehalt in kohärenter Form ab. Die Stromdichte wird im Interesse der Beschleunigung der Operation so hoch wie möglich gewählt, ist aber gewissen Beschränkungen unterworfen. Vorausgesetzt, daß es sich um Anoden aus ziemlich reinem, jedenfalls aber silber- und bleiarmem Gold handelt, erreicht man im Höchstfalle Stromdichten von 3000 Amp. per qm. Dieselbe ist begrenzt durch die Forderung vollständiger Kraftausbeute und Verhütung einer Chlorentwicklung. Sobald nämlich die Stromdichte eine gewisse Grenze überschreitet, beginnt neben oder statt der Auf-

*) Statt dessen reduziert Gutzkow (Berl. Ber. **1871**, 114), den beim Erkalten ausgeschiedenen Kristallbrei von Silbersulfat mit Eisenvitriol. Rößler (Lieb. Ann. **180**, 240, 1876) reduziert statt mit Eisenvitriol durch allmähliche Zugabe von Eisen, das zunächst nur Silber und kein Kupfer fällt.

lösung des Goldes eine Chlorentwicklung an der Anode, und zwar liegt diese Grenze um so höher, je höher der Salzsäuregehalt der Lösung ist. Offenbar wird durch den Zusatz von Salzsäure oder, was von gleichem Einfluß ist, Chloriden, die ohnehin schon schwache Dissoziation der $AuCl_4'$-Ionen sowie ihres Neutralteils $AuCl_3$ noch weiter zurückgedrängt und dadurch die Lösungstension der Anode gegen die Goldlösung so weit erhöht, daß nur das Gold mittels der positiven Ladungen in Lösung geht, ohne daß nebenher merklich Cl'-Ionen entladen werden.

Die große Mehrzahl der als Begleiter des Goldes vorkommenden fremden Metalle wird infolge ihrer größeren Lösungstension anodisch mit dem Gold gelöst, an der Kathode aber nicht abgeschieden. Für jedes Äquivalent fremden Metalls muß daher der Lösung ein Äquivalent Gold in Form von Goldchlorid zugesetzt werden. Auffallend und für die Praxis von größter Wichtigkeit ist, daß auch Platin in Legierungen mit Gold selbst bei einem Gehalt der letzteren von 10 Proz. und mehr Platin, quantitativ mit in Lösung geht, ohne an der Kathode gefällt zu werden. Es verhält sich also hier das Platin an der Kathode wie ein Metall mit größerer Lösungstension als das Gold, während reines Platin denselben Lösungen gegenüber edler als Gold erscheint und praktisch an der Anode nicht gelöst wird.*) Auch Blei und Silber werden anodisch ionisiert, fallen aber infolge der Schwerlöslichkeit ihrer Chloride alsbald wieder aus. Namentlich das Chlorblei haftet dabei so fest auf der Anode, daß schon wenige Prozente die Arbeit erschweren. Dagegen kann das Chlorsilber, wenn der Silbergehalt der Anode 6 Proz. übersteigt, leicht mechanisch entfernt werden, so daß noch Legierungen mit bis zu 15 Proz. Silber elektrolytisch zu verarbeiten sind. — Nicht mitgelöst werden an der Anode nur Osmium und Iridium, so daß die Elektrolyse eine Trennung des Goldes von diesen Metallen mit einer Zuverlässigkeit erlaubt, die von keinem andern Verfahren erreicht wird.

Das Gold geht zum größten Teil als dreiwertiges $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion in Lösung. Je kleiner aber die Stromdichte und also auch die Spannung an der Anode ist, ein um so größerer Teil der Stromarbeit entfällt auf die Bildung einwertiger $Au^{\cdot}$-Ionen. Der größte Teil der anodisch gebildeten $Au^{\cdot}$-Ionen unterliegt aber innerhalb der Lösung einer Umsetzung im Sinne der Gleichung: $3Au^{\cdot} = Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2Au$. Das dabei gebildete Gold fällt als fein verteiltes Pulver in den Anodenschlamm und bedarf einer zweiten Scheidung. Man wird also, um das Quantum dieses zweimal zu scheidenden Metalls zu verringern, mit möglichst hoher Stromdichte arbeiten.

Trockne Scheideverfahren. Von trocknen Scheideverfahren ist nur eins zu einiger Bedeutung gelangt, das Verfahren von Miller.[31]) Miller leitete Chlor in geschmolzenes Gold, dessen Verspritzen durch eine Boraxdecke verhindert wird. Trocknes Chlor wirkt unter diesen Umständen wegen des hohen Dissoziationsdruckes des Goldchlorids (s. d.) auf Gold nicht ein, vielmehr wird nur das in dem Gold enthaltene Silber chloriert. Das geschmolzene Chlorsilber sammelt sich an der Oberfläche und wird, nachdem das Gold erstarrt ist, abgegossen. Das abgegossene Chlorsilber wird zu Silber reduziert, das noch geringe Mengen Gold enthält. Das Verfahren ist hauptsächlich an australischem Gold erprobt, das außer Silber keine erheb-

*) Vielleicht beruht dies darauf, daß reines Platin passiv wird, während goldlegiertes sich elektromotorisch normal, nämlich unedler als Gold verhielte.

lichen Beimengungen enthält. Es werden Rohprodukte mit 650—980 ‰ Gold und 15—340 ‰ Silber verarbeitet und ein Gold von 991—997 ‰ Feingehalt erzielt.

Analyse.

Die Analyse der Goldverbindungen, Legierungen und goldhaltigen Mineralien gründet sich durchweg auf dieselben Eigenschaften, die auch für die technische Gewinnung des Goldes maßgebend waren, d. h. in erster Linie auf die äußerst geringe Ionisierungstendenz des Goldes, die es ermöglicht, aus goldhaltigen Legierungen alle andern Metalle herauszulösen oder aus Lösungen das Gold metallisch auszufällen, ohne daß andere Metalle mitfallen.

In der Reduktionsflamme[32]) oder durch Reduktion mit Soda am Kohlenstäbchen wird aus Goldverbindungen leicht metallisches Gold abgeschieden. Im regelrechten Gang der Analyse findet sich das Gold im Schwefelwasserstoffniederschlag. Das Schwefelgold löst sich mit den Sulfiden des Arsens, Antimons und Zinns in Schwefelammonlösung und wird aus dieser Lösung mit Säuren wieder abgeschieden. Zur Trennung von den genannten Sulfiden wird entweder[33]) nach Entfernung des Arsensulfids mit Ammoniumcarbonat der Rest mit Salzsäure behandelt, wobei Schwefelgold zurückbleibt, oder die Sulfide werden im Salzsäurestrom erhitzt[34]), oder[35]) mit Salmiak und Salpeter geglüht, wobei sich die Chloride der andern Metalle verflüchtigen.

Nach einem in neuerer Zeit von Knoevenagel und Ebler empfohlenen Analysengang[36]) wird das Gold statt mit Schwefelwasserstoff mit alkalischer Lösung von Hydrazinchlorid zusammen mit Kupfer, Quecksilber, Wismut, Cadmium und Platin gefällt und mit Salpetersäure aus diesem Niederschlag alles bis auf Gold und Platin herausgelöst. Letztere werden sodann in Königswasser gelöst und mit Natron und Hydroxylamin Gold ausgefällt, während Platin gelöst bleibt. Oder man fällt aus der zu analysierenden Lösung Zinn, Blei und Wismut zunächst mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung aus, verjagt sodann das Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt mit Hydroxylamin, wobei Quecksilber, Gold und teilweise auch Platin niederfällt.

Zur Identifizierung aller auf diese Weise erhaltenen Fällungen löst man dieselben stets in Königswasser und scheidet aus dieser Lösung mit Hilfe eines der folgenden Fällungsmittel metallisches Gold ab.*)

Die gebräuchlichsten Fällungsmittel sind: Eisenvitriol, Eisenchlorür, Zinnchlorür, Mercuronitrat, unterphosphorige Säure, Schwefeldioxyd, Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge, Oxalsäure**), Formaldehyd, auch salzsaures Hydroxylamin.[37])

Die empfindlichsten Reagenzien[38]) auf Gold sind Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung und Zinnchlorür. Mit letzterem ist noch 1 Teil Gold in 100 Millionen Teilen Wasser vermöge der charakteristischen Färbung des kolloidalen Goldes nachweisbar (Goldpurpur). Auch die übrigen Fällungsmittel, wie Ferrosalze und namentlich Formaldehyd fällen aus stark verdünnten Lösungen das Gold in Form äußerst fein verteilter und charakteristisch gefärbter Suspensionen; aus äußerst verdünnten Lösungen entsteht unter Umständen eine rote Lösung kolloidalen Goldes.

---

*) Über den Chemismus dieser Reaktionen vgl. den Abschnitt über das $Au^{\cdots}$-Ion.

) Oxalsäure fällt aus kupferhaltigen Lösungen neben metallischem Gold Kupferoxalat, das sich aber in überschüssigem Kaliumoxalat auflöst (Purgotti, Ztschr. anal. Chem. **9, 127, 1870).

Die genannten Fällungsmittel werden auch zur quantitativen Trennung des Goldes von andern Metallen benutzt.

Maßanalytische Methoden zur Bestimmung des Goldes gründen sich auf dieselben Reaktionen. Z. B. kann man das Gold mit einer Eisenvitriollösung von bekanntem Gehalt ausfällen und den Überschuß an Fe¨-Ionen mit Kaliumpermanganat titrieren*) oder man fällt mit Zinnchlorür aus schwach alkalischer Lösung und titriert mit Jod zurück[39]), oder man titriert die Goldlösung direkt mit Zinnchlorür und setzt als Indikator eine Lösung von Ferricyankalium und Ferrichlorid zu.[40]) Letztere wird durch überschüssige Sn¨-Ionen sofort blau gefärbt.

Infolge der geringen Haftintensität der Au···-Ionen wirken Goldchloridlösungen unter Umständen wie freies Chlor, z. B. auf Jodkaliumlösungen. Au···-Ionen reagieren mit J′-Ionen sofort im Sinne der Gleichung:

$$Au^{\cdots} + 3J' = AuJ + J_2 .$$

Das hierbei freiwerdende Jod läßt sich mit Natriumthiosulfat bestimmen.[41]) Doch ist diese Methode nicht exakt, weil auch das Goldjodür leicht zerfällt.

Elektrolytisch läßt sich Gold aus Cyankaliumlösung quantitativ abscheiden.

Für die Zwecke der Technik bedient man sich meist derselben Verfahren, die auch für die technische Gewinnung und Scheidung des Goldes in Anwendung kommen. In der Regel wird das goldhaltige Material, eventuell nach voraufgegangener Röstung zur Beseitigung von Schwefel, entweder im Tiegel mit Bleiglätte reduzierend verschmolzen (Tiegelprobe) oder auf einem Probierscherben mit Blei zusammengeschmolzen, das Blei in einer Kapelle abgetrieben, wobei die flüssige Bleiglätte die Oxyde der unedlen Metalle auflöst und mit diesen in die Kapellenmasse zieht. Das resultierende Edelmetallkorn wird mit so viel goldfreiem Silber zusammengeschmolzen, daß das Verhältnis des Goldes zum Silber nicht mehr als 1:3 beträgt. Die Legierung wird ausgewalzt, zu einem Röllchen gewickelt und in langhalsigen Kolben erst mit schwächerer (spez. Gew. 1,2), dann mit starker Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) ausgekocht. Statt der Legierung mit Silber ist gelegentlich auch eine solche mit Zink[42]) oder mit Cadmium[43]) vorgeschlagen worden.

Hält das Gold Platin, so geht beim Behandeln mit Salpetersäure ein Teil desselben, und bei wiederholter Legierung und Behandlung mit Salpetersäure alles Platin in Lösung. Zur Bestimmung des Platins behandelt man in diesem Fall eine zweite Probe mit konzentrierter Schwefelsäure, die das Platin nicht aufnimmt.[44])

Für platinreicheres Gold kann man ebenso wie bei der Gewinnung des Goldes die Behandlung mit Königswasser in Anwendung bringen. Verdünntes Königswasser soll vorzugsweise Gold und kein Platin lösen.[45])

Arme Erze und Hüttenprodukte werden zum Zweck der Analyse häufig erst vorbereitenden Prozessen unterworfen, die eine Anreicherung des Goldes bezwecken. So kann man z. B. mit Cyankalium auslaugen[46]) und die Lösung mit Bleiglätte zur Trockne dampfen[47]) oder ansäuern und mit Zink ausfällen.[48]) Oder man amalgamiert die Probe. Auch beide Methoden vereinigt kommen in Anwendung.[49]) Ferner kann man das Material, namentlich wenn es sich

*) Man kann auch das Gold mit Kaliumoxalat fällen und das überschüssige Oxalat mit Permanganat titrieren (G. Franceschi, Ap.-Ztg. **9**, 121, 1894).

in erster Linie um den bloßen Nachweis von Gold handelt, mit Jod oder Brom behandeln.[50])

Sehr edelmetallarmes Rohkupfer löst man in Salpetersäure auf[51]) und erzeugt in dieser Lösung durch Zusatz von Bleiacetat und Schwefelsäure eine bleihaltige Fällung, die jede Spur von Gold mechanisch mit niederreißt und sodann in der gewöhnlichen Weise auf Gold probiert werden kann.

Darstellung chemisch reinen Goldes und Modifikationen des Goldes.

Absolut reines Gold stellte G. Krüß[52]) her, indem er das reinste Gold der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M. in verdünntem Königswasser löste, durch starkes Verdünnen den größten Teil des vorhandenen Silbers als Chlorsilber zur Abscheidung brachte und die Goldlösung mit Schwefeldioxyd, Oxalsäure oder Eisenchlorür fällte. Das gefällte Gold wurde darauf mit konzentrierter Schwefelsäure ausgekocht, mit saurem Kaliumsulfat und dann mit Salpeter geschmolzen und schließlich nochmals in Königswasser gelöst und wieder mit einem der genannten Fällungsmittel gefällt.

Das Gold tritt in verschiedenen Modifikationen auf. Kristallisiert gehört es dem regulären System an. Die Kristalle zeigen die mannigfachsten Kombinationen[53]), sie sind oft durch Ausdehnung einzelner Flächen zu draht-, moos-, haar- oder blechförmigen Gebilden verzerrt. Beobachtet wurden u. a. O, $\infty O \infty$, 3O3, 2O2, ∞O2.

G. v. Rath[54]) beschrieb nadelförmige, hexaedrische Durchwachsungszwillinge von Vöröspatak (Siebenbürgen).

Gelegentlich sind auch hexagonale Formen beobachtet.[55]) (?)

Künstlich werden gut ausgebildete Kristalle von Gold erhalten durch langes Erhitzen von Goldamalgam (1 Teil Gold auf 20 Teile Quecksilber) auf 80^0 und darauffolgendes Eintragen in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,35.[56])

Aus konzentrierter Lösung fällt Eisenvitriol Gold in sehr kleinen Würfeln, Oxalsäure eine zusammenhängende Haut, die aus Oktaedern oder aus größeren sechs- und dreiseitigen Tafeln besteht.[57])

Aus heißer Goldlösung fällt Amylalkohol[58]) kleine glänzende Oktaeder. Deutliche Kristalle[59]) werden auch bei Fällung einer mit Salpetersäure stark angesäuerten Goldchloridlösung (0,5 g Gold in 200 cc) mit wäßriger Formaldehydlösung nach mehrtägigem Stehen erhalten, ferner durch Einwirkung von Äther auf Goldchloridlösung bei mehrtägigem Stehen im Einschmelzrohr.[60])

Gewalztes, nicht kristallinisches Gold wird kristallinisch beim Erhitzen auf Rotglut.[60a])

Beilby[61]) meint, daß dieser Übergang an eine bestimmte Temperatur gebunden sei, die zwischen 250 und 280^0 liegt[62]), und daß amorphes und kristallinisches Gold zwei allotrope Modifikationen seien, die thermoelektrisch und elektrochemisch voneinander deutlich unterschieden seien. *Auf einer oberflächlichen Umwandlung von kristallinischem in amorphes Gold beruht*, wie sich aus seinen Beobachtungen ergibt, auch das Hartwerden weichen Goldes beim Polieren oder Aushämmern. Beim Ausglühen des hartgewordenen Goldes geht umgekehrt das amorphe Gold wieder in kristallinisches über. Charles E. Fawsitt[63]) konstatierte, daß das polierte oder gehämmerte, also amorphe Gold sich negativ gegenüber dem kristallinischen verhalte.

Im übrigen wird das Gold aus verschiedenen Lösungen und mit verschiedenen Fällungsmitteln in sehr verschiedener Beschaffenheit gefällt. Eisen-

chlorür, Eisenvitriol, arsenige Säure, antimonige Säure, Zinnchlorür fällen sämtlich das Gold als braunes Pulver. Die Feinheit des Pulvers ist sehr verschieden. Aus konzentrierten Lösungen setzt sich das Gold häufig in metallglänzenden Blättern ab. Die Fällung mit Eisenchlorür ist feiner, wenn man die Goldlösung in die Eisenlösung gießt, als beim umgekehrten Verfahren.[64]) Im übrigen ist sie um so feiner verteilt, je verdünnter die Goldlösung ist.

Als zarter, gelber Schwamm wird das Gold erhalten[65]), wenn man die konzentrierte Lösung mit wenig Oxalsäure und viel kohlensaurem Kalium vermischt und die entstandene Lösung von Goldoxydkali mit mehr Oxalsäure rasch zum Sieden erhitzt.

Daß es sich bei diesen recht verschieden aussehenden Fällungen tatsächlich um verschiedene Modifikationen des Goldes handelt, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. J. Thomsen[66]) glaubte, auf thermochemischem Wege nachgewiesen zu haben, daß es drei durch ihren Energieinhalt scharf unterschiedene Modifikationen gäbe. Er erhielt aus Goldchloridlösung mit Schwefeldioxyd ein stark zusammenbackendes helles Pulver (Modifikation Au), aus Bromidlösung auf gleiche Weise ein dunkles, feines Pulver (Au_α), aus Goldchlorür oder Goldbromür mit Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure, ebenso aus Goldchlorür oder Goldjodür mit Schwefeldioxyd ein feinpulvriges, aber metallglänzendes Gold (Au_β).

Die Wärmetönung der Reaktionen

1. $2AuCl_4H + 3SO_2 + 6H_2O = 3SO_4H_2 + 8HCl + 2Au$ und
2. $2AuBr_4H + 3SO_2 + 6H_2O = 3SO_4H_2 + 8HBr + 2Au$

würde gleich der Differenz der Neutralisationswärmen des Goldhydroxyds mit 4 Mol Salzsäure resp. 4 Mol Bromwasserstoffsäure sein, wenn das in beiden Fällen gefällte Gold gleichen Energieinhalt hätte. Tatsächlich ist die Reaktion 1 mit einer Wärmeentwicklung von 79070 cal, die Reaktion 2 mit einer solchen von 61785 cal verbunden. Die Differenz beträgt also 17285 cal, während die Differenz der Neutralisationswärmen 14075 cal beträgt. Das bei der Reaktion 2 resultierende Gold (Modifikation Au_α) hat also einen um 3210 cal größeren Energieinhalt als die Modifikation Au. Ebenso hat Thomsen nachgewiesen, daß der Energieinhalt der Modifikation Au_β um 4700 cal größer ist als derjenige von Au. Trotzdem liegen hier offenbar keine allotropen Modifikationen des Goldes vor. Denn Ernst Cohen und W. J. van Heteren[67]) konnten weder bei 0° noch bei 25° eine Potentialdifferenz zwischen den nach Thomsens Vorschrift bereiteten Modifikationen des Goldes nachweisen.

Aus stark verdünnten Lösungen erhält man mit den meisten Fällungsmitteln Niederschläge, die zunächst nur als Trübung oder Färbungen der Lösung erscheinen und sich erst allmählich zu braunem Pulver zusammenballen. Unter gewissen Bedingungen, namentlich bei Verwendung organischer Fällungsmittel entstehen sogar überhaupt keine Fällungen, sondern scheinbar völlig homogene, intensiv rot oder blau gefärbte Lösungen von kolloidalem Gold.

Der Cassiussche Purpur.

Besondere Beachtung verdient die Fällung, welche bei der Behandlung sehr verdünnter Goldlösungen mit Zinnoxydulsalzen entsteht, der sog. Cassiussche Purpur. Er ist ein seit langen Zeiten bekanntes, zuerst von An-

dreas Cassius in Leyden hergestelltes Produkt, das zum Färben von Glas, Emaille und Glasuren Anwendung findet.

Die Darstellung des Purpurs gelingt am besten[68]), wenn man Zinnchlorür in Wasser löst, daraus durch Kochen mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat einen Teil des Zinns als Zinnsäure niederschlägt, letztere in Salzsäure auflöst und die Lösung tropfenweise zu einer sehr verdünnten Goldlösung setzt. Dabei entsteht ein dunkler Niederschlag, der beim Umrühren verschwindet und die Lösung purpurrot färbt. Nach 24 Stunden setzt sich der Goldpurpur in leichten dunkelbraunen Flocken ab, die bei starkem Tageslicht purpurrot durchscheinen.

Die Angaben über die Mengenverhältnisse sind verschieden und teilweise widersprechend. Wesentlich für die Bildung des Purpurs ist offenbar die Gegenwart von Zinnsäure. Unter Bedingungen, unter denen Gold auch durch andere Fällungsmittel, wie z. B. Oxalsäure[69]) purpurrot gefällt wird, entsteht durch Zusatz von Zinnsäure eine dem Cassiusschen Purpur durchaus ähnliche Fällung. Wo die Zinnsäure nicht zugesetzt wird, muß jedenfalls die Möglichkeit ihrer Bildung vorhanden sein, wie z. B. bei Gegenwart von Zinnchlorid[70]), das in schwach saurer Lösung einen hydrolytischen Zerfall in Zinnsäure und Salzsäure erleidet. Ebenso entsteht auch bei Anwendung von reinem Zinnchlorür ein Purpur, wenn die Lösung nur so verdünnt ist, daß das bei der Reaktion sich bildende Zinnchlorid möglichst vollständig hydrolytisch zersetzt wird.*) An Stelle von Zinnchlorür kann man auch metallisches Zinn oder Stannosulfat oder das Nitrat verwenden.

Technisch wird der Purpur entweder nach der bereits angeführten Methode von Fuchs[71]) oder auf folgende Weise gewonnen:

Man erwärmt 10 Teile Pinksalz[72]) ($SnCl_6(NH_4)_2$) mit 1,07 Teilen Stanniol und 40 Teilen Wasser bis zur Lösung des Zinns, setzt dann noch 140 Teile Wasser zu und gießt die Lösung allmählich in die gelinde erwärmte, möglichst wenig freie Säure haltende Lösung von 1,34 Teilen Gold in 480 Teilen Wasser, solange ein Niederschlag erfolgt.

Ferner entsteht Goldpurpur beim Auflösen gold- und zinnhaltiger Legierungen in Salpetersäure.[73]) Die Zusammensetzung des Purpurs schwankt je nach den Mengenverhältnissen der angewandten Bestandteile. Der Goldgehalt[74]) beträgt nach Analysen von Proust, Berzelius, Buisson, Gay-Lussac, Oberkampf, Figuier und J. C. Fischer 24—43 Proz., der Zinnsäuregehalt 48—76 Proz. Eine Analyse von Oberkampf ergab bei Verwendung eines Überschusses von Goldchlorid einen Goldgehalt von 79,42 Proz. und einen Zinnsäuregehalt von 20,58 Proz. In der Regel hält der Purpur erhebliche Mengen Wasser (7—14 Proz.). Ein Teil desselben entweicht beim Erwärmen auf 100°, der Rest erst beim Glühen.[75]) In feuchtem Zustand ist der Purpur in Ammoniak mit purpurroter Farbe löslich (Proust). Die Farbe der Lösung verschwindet bei wochenlangem Stehen von oben her, kann aber durch Umrühren wieder hergestellt werden. In einem verschlossenen Gefäß 12—24 Stunden auf 60—80° erhitzt, läßt die Lösung den Purpur ausfallen. Derselbe ist dann unlöslich geworden. Ebenso wird er unlöslich, wenn er auf Papier gestrichen und letzteres getrocknet wird, ferner beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung auf dem Wasserbad.

*) Daher röten sich auch verdünnte Lösungen, welche Zinnchlorür im Überschuß enthalten, wenn sie nicht sofort einen Purpur absetzen, von oben her allmählich infolge der Oxydation (Fuchs, vgl. Gmelin-Kraut, a. a. O.).

Goldpurpur löst sich in schmelzendem Glas und färbt dasselbe, in geringen Mengen zugesetzt, rubinrot. Bei starkem Gehalt zeigt das Glas im zurückgeworfenen Licht einen schwachen Reflex wie von eingemengtem Goldpulver.

Quecksilber entzieht nach Buisson dem Purpur Gold erst bei 100 bis 150°, nach andern (Proust, Robiquet, Debray, Fuchs) gar nicht. Aus dem ungetrockneten Purpur kann man mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur unvollständig, mit kochender Salzsäure (J. C. Fischer) vollständig die Zinnsäure ausziehen, während Gold zurückbleibt. Königswasser löst ihn vollständig auf, dagegen aus dem geglühten Purpur nur das Gold.

Kali- und Natronlauge sind nach Berzelius ohne Einwirkung selbst auf den noch feuchten Purpur. Nach Figuier dagegen entziehen ihm alkalische Laugen einen Teil der Zinnsäure.*) Der Purpur ist nach dieser Behandlung mit blauvioletter Farbe in Wasser löslich und wird durch Zusatz von wenig Salmiak aus dieser Lösung wieder ausgefällt.

Die Natur des Goldpurpurs.

Die zahlreichen Untersuchungen älteren Datums über die Natur des Goldpurpurs beschäftigten sich in erster Linie mit der Frage: Ist das Gold in dem Purpur als Metall oder in Form einer Sauerstoffverbindung enthalten? Die erstere Ansicht wurde u. a. von Gay-Lussac, Buisson, Sarzeau, Knaffl, J. C. Fischer und Debray vertreten und stützte sich namentlich auf die Tatsache[76]), daß 1. das Gold durch gewisse Fällungsmittel, wie z. B. Quecksilberoxydulnitrat, auch ohne die Gegenwart von Zinnsäure purpurrot gefällt wird, daß 2. Glasflüsse auch durch Zusatz von Blattgold rot gefärbt werden, 3. auch beim Auflösen von Goldzinnlegierungen ein Purpur zurückbleibt und schließlich 4. daß beim Glühen des Goldpurpurs kein Sauerstoff entweicht.

Berzelius, der Hauptverfechter der entgegengesetzten Auffassungsweise, hielt den Beweis, daß in den genannten Fällen nicht ebenfalls ein Oxyd des Goldes entsteht, für nicht erbracht. Er nahm an, der Purpur bestände aus einem zwischen dem Oxydul und Oxyd liegenden Oxyd des Goldes und einem ebenfalls intermediären Oxyd des Zinns. Dadurch erklärte er sich auch das Nichtentweichen von Sauerstoff beim Glühen, da derselbe ja unter solchen Umständen zur Oxydation des intermediären Zinnoxyds zu Zinndioxyd verbraucht werden würde.

Debray[77]) zeigte zuerst, daß man einen Purpur auch durch Fällung von Gold mit Kaliumoxalat auf einer vorher durch Natriumacetat aus Zinnchlorürlösung erzeugten Zinnsäurefällung erzeugen kann, daß man aber ebenso auf Tonerdefällungen einen Goldpurpur erzeugen kann. In beiden Fällen wird das gefällte Gold in Quecksilber unlöslich.

M. Müller[78]) versuchte ebenfalls, die Bildung von Goldpurpur auf andern Unterlagen als Zinnsäure nachzuahmen, z. B. durch Fällen von Goldchlorid mit Magnesia und Erhitzen im Platintiegel, wobei er, je nach dem Goldgehalt, verschiedene Färbungen von rosa bis braunrot erzielte. Im

---

*) Dieser wie andere Widersprüche in den Angaben über das Verhalten des Purpurs beruhen offenbar auf der Verschiedenheit in der Beschaffenheit der Zinnsäure, wie sie sich aus den verschiedenen Darstellungsweisen des Purpurs ergibt.

Wasserstoffstrom wurde die Farbe violett; bei starkem Glühen wird das Gold kompakt und die Farbe verliert sich. Auch auf Kalk, Bariumsulfat, Calciumphosphat, Calciumcarbonat, Zinkoxyd, Bleioxyd konnte Müller durch verschiedene goldfällende Reagenzien Purpur erzeugen. Am besten gelang seine Erzeugung durch Fällung von Gold mit Traubenzucker auf Tonerde. Wesentlich ist in jedem Fall die Verwendung sehr verdünnter Goldlösungen. Das Resultat dieser Untersuchungen ist also, daß Gold durch die verschiedensten Reagenzien, durch die es sonst in kompakten Massen niedergeschlagen wird, aus sehr verdünnten Lösungen in Gegenwart von fein verteilten Niederschlägen auf letzteren mit purpurroter Farbe in feinster Verteilung gefällt wird.[79]) Schneider[80]) präzisiert dieses Resultat dahin, daß er als das wesentliche Charakteristikum des Goldpurpurs die kolloidale Natur des Goldes bezeichnet. Der typische Cassiussche Purpur ist als ein Gemisch der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure anzusehen. Der Beweis, daß sich das Verhalten des Goldpurpurs völlig mit dem Verhalten einer Verbindung kolloidaler Körper deckt, ist von Zsigmondy[81]) erbracht. Die Lösung des Purpurs in Ammoniak bedeutet eine Verflüssigung des Kolloids, wie sie auch bei vielen andern Kolloiden bei Befeuchtung mit Alkalien beobachtet ist. Auch das Verhalten bei der Elektrolyse spricht für die kolloidale Natur des Goldpurpurs. Es gelang Zsigmondy[82]) auch, durch Reduktion von verdünnten, schwach alkalischen Goldlösungen mit Formaldehyd reine kolloidale Goldlösungen herzustellen und durch Vermischung einer solchen mit kolloidaler Zinnsäure einen Purpur darzustellen, dessen Verhalten sich vollständig mit demjenigen des Cassiusschen Goldpurpurs deckt.[83])

(Vgl. hierzu den Abschnitt „Kolloidchemie des Goldes“ S. 843 ff.)

Stellung im periodischen System. Physikalische Eigenschaften.

Durch das Atomgewicht 197,2 ist dem Gold im periodischen System seine Stellung in der ersten Nebengruppe als Analogon zum Kupfer und Silber angewiesen. Wenn auch in einigen Beziehungen diese Zusammenstellung gerechtfertigt erscheinen mag, so stehen diesen Analogien im Verhalten der drei Metalle doch recht erhebliche Verschiedenheiten gegenüber.

Valenz. Seiner Stellung in der ersten Nebengruppe entsprechend dürfte das Gold dem Sauerstoff gegenüber höchstens eine Valenz betätigen. Tatsächlich ist aber das Goldoxyd Au_2O_3 ein wohldefiniertes, salzbildendes Oxyd, von dem sich die beständigsten Goldverbindungen ableiten. Auch neuere Formen des periodischen Systems haben ebensowenig wie die Abeggsche Theorie[84]) der Valenz diese Diskontinuität des Systems zu beseitigen vermocht.

Für eine gewisse Ähnlichkeit der drei Metalle Kupfer, Silber und Gold spricht allerdings das fast ausnahmslose Zusammenauftreten derselben in der Natur, das offenbar seinen Grund in der ihnen gemeinsamen, wenn auch abgestuften Widerstandsfähigkeit gegenüber der Einwirkung der Atmosphäre hat. Aber auch in dieser, wie in vielen anderen Beziehungen, steht das Gold den ihm dem Atomgewicht nach nächst benachbarten Platinmetallen näher als den Metallen Kupfer und Silber.

Spezifisches Gewicht und Atomvolumen. Zu den am ausgesprochensten periodischen Eigenschaften der Elemente gehört das Atomvolumen, das Verhältnis von Atomgewicht zu spezifischem Gewicht.

Das spezifische Gewicht des gegossenen Goldes[85]) ist 19,30—19,33 $\left(\frac{17,5^\circ}{4^\circ}\right)$, des gehämmerten 19,33—19,34, des mit Eisenvitriol gefällten 19,55 bis 20,72, des mit Oxalsäure gefällten Goldes 19,49.

Nach Matthiessen[86]) ist das spez. Gew. des Goldes im Vakuum 19,265 $\left(\frac{13^\circ}{0^\circ}\right)$.

Louis[87]) fand für Gold, welches beim Herauslösen des Silbers aus Goldsilberlegierungen von 2,62—4,11 Teilen Silber auf 1 Teil Gold zurückbleibt, 20,3 bei 15°, aus silberreicheren Legierungen sogar 21,8! Später[88]) bestimmte derselbe das spez. Gew. von amorphem auf ebendieselbe Weise erhaltenem Gold zu 19,511 vor dem Ausglühen und 18,7285 nach dem Ausglühen und 19,1865 nach dem Schmelzen.

Die großen Differenzen in den Resultaten der verschiedenen Bestimmungen sind weder auf Versuchsfehler noch auf die Existenz verschiedener Modifikationen zurückzuführen. Auch die angeführten Zahlen von G. Rose sind nur das Mittel einer großen Zahl von Bestimmungen, deren Resultate zwischen 18,02 und 20,69 schwanken. Je feiner der Niederschlag, desto höher fand Rose das spezifische Gewicht. Er erklärt diese Erscheinung mit einer Verdichtung von Wasser an der Oberfläche des gefällten Goldes.

Von großem Einfluß auf das spez. Gewicht des Goldes ist ferner die Pressung, wie ebenfalls Rose nachwies. Quantitativ ist dieser Einfluß von Kahlbaum und Roth[89]) verfolgt. Dieselben untersuchten das spez. Gew. von möglichst gereinigtem, durch Herausdestillieren der flüchtigeren Metalle in hohem Vakuum von letzteren befreitem Gold bei Drucken bis zu 10000 Atm. per qcm. Sie fanden für ungepreßtes Gold 18,884, für gepreßtes 19,2685 $\left(\frac{20^\circ}{4^\circ}\right)$.

Eine genaue Zahl für das spez. Gew. des Goldes anzugeben, ist unter diesen Umständen schwierig. Doch nähern sich die zuverlässigsten Bestimmungen alle dem Mittelwert 19,3. Die Physik.-Techn. Reichsanstalt[90]) gibt 19,21 an, Voigt[91]) 19,28, Averkieff[92]) für kristallinisches durch Formaldehyd gefälltes Gold 19,43.

Unter Zugrundelegung der Zahl 19,3 für das spezifische Gewicht ergibt sich für das Atomvolumen des Goldes der Wert 10,2, also annähernd derselbe wie für Silber. Dieser reiht sich also ungezwungen in die kontinuierliche Kurve der Atomvolumina nach Lothar Meyer ein, indem er ebenso wie die analogen Werte für Kupfer und Silber ein Minimum derselben darstellt.*)

Ausdehnungskoeffizient. Der lineare Ausdehnungskoeffizient[93]) beträgt nach Lavoisier und Laplace[94]) für feines Gold bei 18° $1466 \cdot 10^{-8}$, für geglühtes Gold zwischen 0 und 100° $1514 \cdot 10^{-8}$, für nicht geglühtes $1552 \cdot 10^{-8}$.

Fizeau[95]) fand vermittelst seiner optischen Methode $\alpha_{40^\circ} = 1443 \cdot 10^{-8}$ und den Temperaturkoeffizienten $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta} = 0,83 \cdot 10^{-8}$, die Gesamtausdehnung von 0—100° zu 0,001451.

Matthiessen[96]) bestimmte, durch Wägung in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, die kubische Ausdehnung und fand für Gold:

---

*) Auffallend ist allerdings, daß dieses Minimum nicht wie bei den entsprechenden Elementen der andern Gruppen höher liegt, als dasjenige des Silberwerts, von dem es durch zwei Perioden getrennt ist.

$V_{t^0} = V_0 (1 + 10^{-4} \cdot 0{,}4075\,t + 10^{-6} \cdot 0{,}0336\,t^2)$; $V_{100} = V_0 \cdot 1{,}004411$, woraus sich der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 100° zu $1470 \cdot 10^{-8}$ berechnet.

Die Härte des Goldes ist eine mittlere, nach Auerbachs Skala = 2,5—3 [97]); die absolute Härte (Grenzdruck, Anpassungsdruck) beträgt für Feingold nach Auerbach 97 kg/qmm.[98])

Die absolute Festigkeit des gegossenen Metalls beträgt 1445 kg/qcm, bei hartgezogenen Drähten 2035—3315 kg/qcm.[99])

Wertheim[100]) bestimmte den Elastizitätsmodul für gezogenes Gold bei 15° zu 8131 kg/qmm, für angelassenes Gold zu 5585, bei 100° zu 5408, bei 200° zu 5482 kg/qmm, die Elastizitätsgrenze für gezogenes Gold zu 13 kg, für angelassenes Gold zu 3 kg, die Festigkeit bei 15° für gezogenes Gold zu 27 kg/qmm, für angelassenes Gold zu 11 kg/qmm.

Nach andern Angaben verhält sich die Festigkeit bei Golddraht vor und nach dem Ausglühen wie 1:0,69; nach Baudrimont beträgt sie bei 0° 19, bei 100° 15,8, bei 200° 13 kg.[101])

Roberts-Austen[102]) erzielte bemerkenswerte Resultate bei der Untersuchung des Einflusses geringer Beimengungen auf die Festigkeit des Goldes. Er untersuchte den Einfluß, den der Zusatz von 0,2 Proz. verschiedener Metalle auf die Festigkeit des Goldes ausübt und fand, daß Metalle mit niedrigem Atomvolumen die Festigkeit erhöhen, Metalle mit hohem Atomvolumen dieselbe erniedrigen. So bewirkte z. B. ein Zusatz von 0,2 Proz. Kalium, daß das Gold brach, ehe eine merkliche Ausdehnung eingetreten war. Ähnlich wirkt Wismut und Selen. 0,2 Proz. Silber dagegen bewirken, daß erst bei einer Dehnung um 33,3 Proz. Bruch eintritt, während reines Gold bei einer Dehnung um 18,5 Proz. bricht. Bei Zusatz von 0,2 Proz. Kadmium tritt der Bruch sogar erst bei einer Dehnung um 44 Proz. ein.

Von ähnlicher Größe ist auch der Einfluß geringer Verunreinigungen auf die Geschmeidigkeit. Gold mit $^1/_{2000}$ Blei ist sehr spröde, mit $^{15}/_{10000}$ Silicium sehr dehnbar.

Gold ist das dehnbarste aller Metalle. Es läßt sich zu 0,00009 mm dünnen Blättchen ausschlagen.[103]) 1 g Gold läßt sich zu einem Draht von 166 m Länge ziehen.

Die Schallgeschwindigkeit im Gold beträgt nach Massow[104]) 2081,6 m per Sek., nach Wertheim[105]) in geglühtem Gold bei 15—20° 1741,3 m per Sek., in nicht geglühtem Gold bei 10° 2112,2 m per Sek.*) Der Wert ist also jedenfalls niedriger als für die meisten andern Metalle.

Gold schmilzt unter beträchtlicher Ausdehnung. Den Schmelzpunkt bestimmte Becquerel[106]) mit Hilfe eines thermoelektrischen Pyrometers zu 1037°**); Violle[107]) fand durch kalorimetrische Messung 1035°; Holborn und Wien[108]) 1072° vermittels eines Thermoelements, in dessen Draht ein Stück Golddraht eingefügt war, dessen Durchschmelzen eine Unterbrechung des Stroms bewirkte; Callendar[109]) fand 1037° vermittels eines Platinpyrometers;

*) Aus der Beziehung $V = \left(\frac{78 \cdot 10^{12}}{\text{Atomgewicht} \times \text{Atomvolum}}\right)^{1/2}$ (Rudorf, a. a. O. S. 193) berechnet sich V zu 1940 m per Sek.

**) Eine ältere von Becquerel selbst für unrichtig erkannte Bestimmung hatte 1092° ergeben.

Heycock und Neville[110]) mit demselben Apparat, aber unter Benutzung anderer Fixpunkte (Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers und Siedetemperatur des Schwefels 444,53°) 1061,7°. Die Differenz gegenüber dem Wert von Callendar erklärt sich nach Heycock und Neville dadurch, daß jener als dritten Fixpunkt den Schmelzpunkt des Silbers auf Grund der Bestimmungen von Becquerel und Deville zu 945° annahm. Dieselben hatten ihre Bestimmungen nicht in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen, weil ihrer Ansicht nach Wasserstoff den Schmelzpunkt erniedrigt. Heycock und Neville finden im Gegensatz dazu, daß Sauerstoff den Schmelzpunkt erniedrigt, während Wasserstoff ohne Einfluß ist. Berthelot[111]) bestimmt den Schmelzpunkt zu 1064°. Annähernd denselben Wert erhalten auch Holborn und Day[112]) auf zwei verschiedenen Wegen und zwar nach der angeführten Methode von Holborn und Wien 1063,9° und durch photographische Aufnahme der Temperaturkurven bei der Erwärmung resp. Abkühlung des Goldes in der Nähe seines Schmelzpunktes (in Kohlensäureatmosphäre) 1063,5°. In Sauerstoffatmosphäre erhielten sie keine sicheren Resultate.

Als wahrscheinlichster Wert dürfte also das Mittel aus den Bestimmungen von Heycock und Neville (1061,7°), Berthelot (1064°) und Holborn und Day (1063,9 resp. 1063,5°) zu betrachten sein, d. h. 1062,3°.

Auch mit diesem Schmelzpunkt reiht sich das Gold ungezwungen in das periodische System ein, wenn auch nicht, wie in den meisten andern Gruppen, eine regelmäßige Zunahme der Schmelzpunkte vom Kupfer zum Silber und Gold zu konstatieren ist.

Die latente Schmelzwärme des Goldes beträgt 16,3 cal[113]) für 1 g.*)

Die spezifische Wärme bestimmte Regnault[114]) zu 0,0324 zwischen 0 und 100°. Bis 600° bleibt sie fast unverändert, dann nimmt sie zu bis 900° auf 0,0345 und bis 1020° auf 0,0352.**) Violle fand für reines Gold 0,0316 bei 0—100°.[115]) Nach Voigt[116]) beträgt c_p: $(0{,}0303 \pm 0{,}0002)\ C_{17,6°}$, wo $C_{17,6°}$ die spezifische Wärme des Wassers bei 17,6° bedeutet. Daraus berechnet sich c_v zu $0{,}0298 \cdot C_{17,6°}$. Die Atomwärme berechnet sich aus c_p zu 5,99, aus c_v zu 5,89.

Wesentlich höher wurde der Wert der spezifischen Wärme in der Physik.-techn. Reichsanstalt[117]) gefunden, nämlich zu 0,0380 bei 18°.

Dagegen fanden A. Serdobinskaja und I. Jemeljanara[118]) dem Voigtschen Wert nahestehend 0,0318 zwischen 37 und 127°.

Verdampfung. Eine Verflüchtigung von Gold ist verschiedentlich konstatiert.

Eine Silberplatte vergoldet sich langsam, wenn sie über durch einen Brennspiegel stark erhitztes Gold gehalten wird.[119]) Beim Schmelzen von goldhaltigem Platin entweicht Gold dampfförmig und läßt sich durch Verdichtung sammeln.[120]) Auch bei verschiedenen technischen Röst- und Schmelzprozessen ist eine Verflüchtigung vielfach beobachtet; jedoch ist es nicht immer zweifellos, daß sich das Gold als Metall wirklich verflüchtigt hat

---

*) Die von Deerr aufgestellten Beziehungen $\frac{T \cdot S}{L}$ = konst. und $\frac{L\alpha}{S}$ = konst. (T = absolute Schmelztemperatur, S = spez. Wärme, L = latente Schmelzwärme, α = mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen dem absoluten Nullpunkt und Schmelzpunkt) treffen für die Gruppe Cu, Ag, Au nicht zu.

**) Das untersuchte Gold hielt 0,1 Proz. Verunreinigungen.

und nicht vielmehr mechanisch fortgerissen oder als Chlorid verflüchtigt ist.[121]) Mit Sicherheit konnte dagegen Moissan[122]) im elektrischen Ofen Gold verflüchtigen und zwar von 100 g 5 g in 6 Minuten.

Die Zunahme der Flüchtigkeit mit der Temperatur untersuchte T. K. Rose[123]), indem er kleine Mengen Gold auf Temperaturen bis zu 1300° erhitzte. Er fand, daß der Dampfdruck bei 1245° viermal so groß war wie bei 1090°. Erhebliche Verdampfung trat in einer Kohlenoxydatmosphäre, geringere in Leuchtgasatmosphäre ein. Kleine Mengen Kupfer erhöhen die Flüchtigkeit, leichter flüchtige Metalle sind von geringerem Einfluß. Krafft[124]) untersuchte das Verdampfen und Sieden der Metalle in Quarzglasgefäßen im Vakuum des Kathodenlichts. Während es ihm gelang, bei 1340° Silber in Tropfen zu destillieren, fand er, daß Gold bei 1375° nur sehr langsam verdampft. Den Siedepunkt des Goldes schätzte er auf 1800°. Auch Kahlbaum und Roth[125]) gelang es bei ihren eingehenden Versuchen über die Destillation der Metalle in hohem Vakuum nicht, mehr als Spuren von Gold zu destillieren. Dagegen gelang es Moissan[126]) in neuester Zeit, Gold im elektrischen Ofen zu destillieren und in Form fadenförmiger Gebilde, die unter dem Mikroskop kristallinisches Gefüge erkennen lassen, zu kondensieren. Aus Legierungen mit Kupfer resp. Zinn destillieren diese Metalle vor dem Gold. Aus Zinnlegierungen schlägt sich dabei das Gold als Purpur nieder. Gold siedet jedenfalls höher als Kupfer und Kalk. Den Siedepunkt schätzt Moissan nach einer von Krafft und Bergfeld gegebenen Regel auf 2530°.

Das Gold gehört, wie Kupfer und Silber, zu den Metallen mit größter Wärmeleitfähigkeit. Dieselbe beträgt, auf Silber = 100 bezogen[127]), bei 18° 69,4*) oder die absolute Leitfähigkeit in g-cal 0,701 = 2,93 Wattsekunden.

Elektrische Leitfähigkeit. In derselben Reihenfolge wie die thermischen Leitfähigkeiten folgen sich auch die elektrischen Leitfähigkeiten der Metalle Kupfer, Silber und Gold. Auf Silber = 100 bezogen, fand Weiller[128]) 78, Strouhal und Barus[129]) 74,1, Matthiessen und v. Bose[130]) für hartes Gold bei 0° 77,93, für weiches 78,98, Matthiessen[131]) 72,88, Benoît[132]) 71, Oberbeck und Bergmann[133]) 71,94. Noch niedriger liegt der Wert nach den neueren Bestimmungen von J. A. Fleming[134]) (66,9) und der Phys.-Techn. Reichsanstalt[135]) (67,4).

Der spezifische Widerstand in Ohm per ccm beträgt nach Fleming $21,97 \cdot 10^{-7}$. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur wurde von Matthiessen und v. Bose[136]) untersucht, die die Konstanten der Formel $k = k_0 (1 + at + bt^2)$ zu $a = -0,0036745$ und $b = 0,000008443$ bestimmten.

Die optischen Eigenschaften des Goldes.

Die Brechungsexponenten des Goldes sind von Kundt[137]) bestimmt und zwar durch direkte Messung an mit Gold belegten Prismen. Er fand für

	rotes Licht	weißes Licht	blaues Licht
	0,38	0,58	1,00
später[138])	0,52		1,06
Drude[139])	0,306	0,366	

*) Eine ältere Bestimmung von Wiedemann und Franz hatte nur 53,2 ergeben. Für die Beurteilung dieser Differenz kommt jedenfalls der Reinheitsgrad des untersuchten Goldes in Frage (Pogg. **89**, 497, 1853).

Shea[140]) fand für Licht von den Wellenlängen der Linien Li_α 0,29, D 0,66, F 0,82, G 0,93.

A. Pflüger[141]) für C 0,20, D 0,38, F 1,04, Blau 1,39, G 1,55.

H. Rubens[142]) für C 0,38, E 0,53, G 0,79;

Rathenau[143]) für die Wellenlänge $\lambda = 650 : 0{,}26$.

Die wahrscheinlichsten Werte sind nach Rudorf[144]): Rot 0,31, D 0,38, E 0,53, F 1,00, G und H 1,02.

Die Farbe des kompakten geschmolzenen Goldes ist ein Charakteristikum dieses Edelmetalls, vermöge dessen es von allen andern Metallen zu unterscheiden ist. Gefälltes Gold sieht mattgelb bis braun aus, je feiner verteilt, desto dunkler. Beim Glühen solchen fein verteilten Goldes bäckt dasselbe zusammen und nimmt dabei eine hellgelbe Farbe, unter Druck auch wohl Metallglanz an. Sehr fein verteilte, in Wasser suspendierte Goldniederschläge lassen das Licht mit blauer Farbe, Blattgold bald mit blauer, bald mit grüner Farbe durchfallen.[145]) Faraday fand, daß ein gewöhnliches, blau durchscheinendes Goldblatt, wenn er es durch allmähliches Ablösen auf ein Zehntel der Dicke brachte, rot wurde und durch Zusammenpressen wieder blau. In der Absicht[146]), Suspensionen von Goldteilchen mit roter Farbe zu erzielen, reduzierte er Goldchloridlösungen mit Phosphor und erhielt dadurch tatsächlich bald blau, bald rot gefärbte Flüssigkeiten, die er, weil sie trübe erschienen, für Goldsuspensionen hielt. Zsigmondy zeigte aber, daß er es hier höchstwahrscheinlich schon mit kolloidalen Goldlösungen zu tun hatte.

Das Gold gehört, wie alle in unpaaren Reihen des periodischen Systems stehenden Elemente, zu den diamagnetischen Stoffen. Seine magnetische Suszeptibilität (Luft = 0) wurde von Königsberger zu —3,07 bestimmt.

Das allgemeine chemische Verhalten des Goldes.

Das allgemeine chemische Verhalten des Goldes kennzeichnet sich durch seine äußerst geringe Elektroaffinität. Hieraus erklären sich alle die Eigenschaften, die man als Kennzeichen der Edelnatur eines Metalls anzusehen gewohnt ist, vor allem also die Unangreifbarkeit in den stärksten Säuren.

Das Gold vermag unter keinen Umständen H·-Ionen oder andern positiven Ionen ihre Ladung nachweisbar zu entziehen, auch nicht in Fällen, wo die Konzentration der gebildeten Goldionen durch weitgehende Komplexbildung bis auf ein Minimum herabgedrückt werden würde. Das Gleichgewicht der Reaktion

$$2\,Au + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Au^{\cdot} + H_2 \quad \text{resp.} \quad 2\,Au + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Au^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,H_2$$

ist eben bei der allergeringsten Konzentration an Au·- resp. Au···-Ionen in der Lösung bereits erreicht. Es genügt also nicht, wie z. B. beim Kupfer, durch Zufügung von Cyankalium die Goldionen durch Überführung in Komplexe zu beseitigen, man muß vielmehr, damit eine meßbare Menge Gold in Lösung geht, auch dafür Sorge tragen, daß der Wasserstoff in demselben Maße, wie er sich bildet, auch wieder beseitigt wird. Inwieweit eine Verdrängung von H·-Ionen durch Gold in Cyankaliumlösung statthaben kann, ergibt sich mit Bodländer[147]) aus folgenden Daten: Bodländer findet auf Grund von Messungen der EMK. einer Elektrode von Gold gegen eine Kaliumgoldcyanürlösung die Lösungstendenz des Goldes in KCy-Lösung ($H_2 | H^{\cdot} = 0$) zu

$$0{,}611 - 0{,}058 \log \frac{[Au(CN)_2']}{[CN']^2} \text{ Volt resp. } 14210 - 1340 \log \frac{[Au(CN)_2']}{[CN']^2} \text{ cal,}$$

wo $[Au(CN)_2']$ und $[CN']$ die betreffenden Konzentrationen bedeuten. Da anderseits die zur Abscheidung des Wasserstoffs aus einer Lösung mit der Hydroxylkonzentration $[OH']$ erforderliche Kraft $0{,}800 + 0{,}058 \log [OH']$ Volt resp. $18610 + 1340 \log [OH']$ cal beträgt, so ergibt das Gleichgewicht*) der Reaktion

$$Au + 2(CN') + H_2O \rightleftarrows Au(CN)_2' + OH' + H\,,$$

$$\frac{(AuCy_2')\cdot(OH')}{(Cy')^2} = 5{,}2 \cdot 10^{-4},$$

daß in einer an Cyankalium 0,01 normalen Lösung sich nur 0,0002 g-Atome = 0,045 g Gold im Liter lösen. Die Lösung geht daher in erheblichem Maße nur bei Zufuhr von Luft (Sauerstoff) vor sich, indem der molekulare Wasserstoff mit relativ großer Geschwindigkeit unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd [148]) beseitigt wird.

Im übrigen wird Gold nur durch die stärksten Oxydationsmittel, wie namentlich Chlor und alle Chlor entwickelnden Mischungen (Königswasser, Superoxyde + Salzsäure) gelöst, in reichlicher Menge immer aber nur durch solche, die komplexbildende Ionen (z. B. Halogene) enthalten und dadurch den Gold-Ionen Gelegenheit geben, auf äußerst kleine Konzentrationen zu gelangen, während der erheblichste Teil des Goldes im Komplexion enthalten ist. Zu den Mischungen, die auf diese Weise Gold in Lösung bringen, gehören außer dem Königswasser Mischungen von Hypochloriten und Schwefelsäure, Chromsäure und Salzsäure, Permanganate und Salzsäure usw. In geringeren Mengen, weil wesentlich in nichtkomplexer Form, wird Gold auch ohne Mitwirkung von komplexbildenden Anionen von andern starken Oxydationsmitteln gelöst, namentlich von solchen Mischungen, die an sich Sauerstoff entwickeln, so durch Erwärmen mit festem Kaliumpermanganat und konzentrierter Schwefelsäure [149]), ferner durch Mischungen von den höheren Oxyden und Superoxyden des Mangans mit konzentrierter Schwefelsäure, Arsensäure oder Phosphorsäure, des Bleis, Chroms und Nickels mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder auch durch Mischungen von konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure. [150])

Angegriffen wird das Gold ferner durch das Schwefeloxychlorid $S_2O_5Cl_2$ [151]), welches beim Schmelzen von saurem schwefelsaurem Natrium oder Eisenvitriol mit Kochsalz entsteht.**)

Die einzige Säure, die Gold für sich allein in Lösung bringt, ist Selensäure [152]), die offenbar ein hohes Oxydationspotential besitzt. Anodisch geht Gold in geringen Mengen in konzentrierten Säuren oder auch in Alkalilösungen in Lösung, erheblich jedoch wiederum nur, wenn die Bedingungen für eine weitgehende Komplexbildung gegeben sind, wie in stark salzsaurer Lösung. [153])

Metallisches Gold direkt in Oxyd überzuführen gelingt auf keine Weise. Nur aus der Veränderung der Struktur schloß Dudley [154]), daß geschmol-

---

*) $0{,}611 - 0{,}800 - 0{,}058 \log \left\{[OH'] \frac{[Au(CN]_2']}{[CN']^2}\right\} = 0$. Da ferner, bei Vernachlässigung des Einflusses eines hydrolytischen Zerfalls, aus der Reaktionsgleichung folgt, daß $[OH'] = [Au(CN)'_2]$, so ergibt sich: $\frac{[Au(CN)'_2]}{[(CN)']} = 0{,}0228$.

) Angeblich löst sich Gold auch in Gegenwart von Salzsäure und Luft in Eisenchlorid (Mc Ilhiney, Sill. [4] **2, 293, 1896).

zenes Natriumsuperoxyd bei hohen Temperaturen Gold vorübergehend in ein Oxyd überzuführen vermag, das aber unter Zurücklassung von schwammigem Gold wieder zerfällt.

Die Ionen des Goldes.

Das Gold vermag ein- und dreiwertige Ionen zu bilden. Beide besitzen eine äußerst geringe Elektroaffinität, die sich in Komplexbildung mit den meisten Anionen, teilweise auch in der Schwerlöslichkeit der Halogensalze und Oxyde, in hydrolytischem Zerfall usw. äußert. Genaue Zahlenangaben über die charakteristischen Potentiale lassen sich für die Ionen des Goldes schwer machen, weil man über die Konzentration derselben in den meisten Fällen nichts weiß. Der von Bodländer[155]) angegebene Weg zur Bestimmung der Konzentration der freien Au·-Ionen in Lösungen des komplexen Goldcyanürcyankaliums liefert lediglich Konzentrationsverhältnisse, nicht aber ihre Absolutwerte. Kürzlich hat jedoch Campbell[155a]) gefunden, daß Au_2O in starker HNO_3 meßbare Löslichkeit besitzt. Unter der Annahme, daß die gelöste Menge als Nitrat stark ionisiert sei, also eine äquivalente Au·-Ionenkonzentration darstelle, ergaben ihm die folgenden Messungen der EMK. (ε) von Goldelektroden in solchen Lösungen gegen die Normalelektrode:

Au_2O in HNO_3	3,3	8,8	11,7 norm.
Au-Normalität	2	5,3	$8,6 \times 10^{-5}$
ε	+0,835	0,923	0,998 Volt,

das Potential (gegen Wasserstoff = 0) $Au_{met}/1\,n\,Au^{\cdot}$ = ca. +1,5 Volt. So unsicher dieser Wert auch ist, so gibt er doch mit seinem noch um ca. 0,3 Volt dem Sauerstoff überlegenen Potential einen ganz wahrscheinlichen zahlenmäßigen Ausdruck für die Abneigung des Goldes, Verbindungen einzugehen. Vgl. hierzu den Nachtrag am Schluß dieses Bandes.

Die Existenz zweiwertiger Au··-Ionen ist zweifelhaft, da die wenigen Verbindungen, bei denen die Zweiwertigkeit des Goldes mit Sicherheit nachgewiesen ist, nicht in wäßriger Lösung existieren.

Das Auroion Au·. Das entsprechend dem eben Gesagten als sehr schwach gekennzeichnete Auroion ist fast ausschließlich in Form komplexer Anionen bekannt, von denen z. B. das $AuCy_2'$-Ion eine verhältnismäßig große Beständigkeit besitzt. Die weniger stark komplexen Anionen unterliegen gemäß ihrer höheren Au·-Konzentration einer mehr oder weniger schnell verlaufenden Zersetzung, indem die bei ihrer partiellen Dissoziation entstandenen Au·-Ionen sich im Sinne der Gleichung $3Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2Au$ umsetzen. Diese selbst bei sehr geringer Konzentration der Au·-Ionen bereits eintretende Reaktion ist das Hauptkennzeichen derselben. Sie bedingt, daß alle Auroverbindungen, selbst bei äußerst geringer Löslichkeit, in Berührung mit Wasser unter gleichzeitiger Abscheidung eines Teils des Goldes in metallischem Zustand in Auriverbindungen übergehen. Die Reaktion wird durch Gegenwart von Halogenionen noch stark unterstützt, indem hierdurch die Au···-Ionen durch starke Komplexbildung beseitigt werden. Über die Löslichkeit der Auroverbindungen sind aus diesem Grunde auch quantitative Angaben nicht zu machen.

Die Wärmetönung dieser charakteristischen Reaktion ist für das Chlorür und das Bromür von J. Thomsen[156]) bestimmt worden. Er fand für (3AuCl, HClaq) 4980 cal, für (3AuBr, HBraq) 3650 cal. Es bilden sich unter den Bedingungen, die durch diese Formel zum Ausdruck gebracht

werden, Lösungen der komplexen Goldchloridchlorwasserstoffsäure resp. Goldbromidbromwasserstoffsäure. Daß trotz des erheblichen Unterschieds von 19010 cal[157]) zwischen den Bildungswärmen der letzteren die Wärmetönungen der besprochenen Reaktionen so wenig unterschieden sind, hängt mit dem erheblichen Unterschied, der auch zwischen den Bildungswärmen des Chlorürs und Bromürs besteht, zusammen. Für jene fand Thomsen (Au, Cl) = 5810 cal, für das letztere (Au, Br) = —80 cal, für das Jodür (Au, J) = —5520. Diese Reihenfolge der Bildungswärmen steht im Einklang mit der Reihenfolge der Elektroaffinitäten der drei Halogene. Sie erklärt auch die zunehmende Zersetzlichkeit der Aurohaloide, von denen das Jodür bereits bei gewöhnlicher Temperatur leicht in seine Bestandteile zerfällt.

Auroverbindungen.

Goldfluorür. Eine Fluorgoldverbindung wurde von Moissan[158]) dargestellt durch Einwirkung von freiem Fluor auf erhitztes Gold. Die Einwirkung beginnt bei Rotglut, bei höherer Temperatur zerfällt das sehr dunkel gefärbte Fluorid wieder in Gold und Fluor.

Goldchlorür, $AuCl$, entsteht durch teilweise Abspaltung von Chlor aus Goldchlorid $AuCl_3$. Es ist schwierig rein, d. h. frei von Gold und Goldchlorid darzustellen, und die Angaben über die günstigste Temperatur differieren beträchtlich. Nach älteren Angaben von Figuier[159]) sollte eine Temperatur von 120—150° genügen, während Berzelius[160]) Erhitzen bis zum Schmelzpunkt des Zinns (228—230°) vorschreibt. J. Thomsen[161]) erhitzt wasserfreies Goldchlorid auf 185°. Nach Leuchs[162]) darf die Temperatur zu Anfang 230—300° betragen, zum Schluß dagegen nur 180°. Niedrigere Temperatur verhindert nicht die Zersetzung des Goldtrichlorids, bewirkt aber eine weitergehende Zersetzung des Chlorürs $AuCl$ infolge der Mitwirkung der Feuchtigkeit der Luft.

Campbell fand, daß sich $AuCl$ durch Waschen mit ganz wasserfreiem Äther gut von dem hierin löslichen $AuCl_3$ reinigen läßt, allerdings nur vorübergehend, da sich nach mehrtägigem Stehen immer wieder $AuCl_3$ nachbildet, das durch die Gelbfärbung des Äthers erkennbar ist. Diese Zersetzung erfolgt selbst bei P_2O_5-Trocknung.

In Gegenwart von Wasser zersetzt sich das Goldchlorür schnell, indem die vorübergehend gebildeten $Au^{\cdot}$-Ionen in $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen und metallisches Gold übergehen: $3Au^{\cdot} = 2Au + Au^{\cdot\cdot\cdot}$; diese Zersetzung geht um so schneller vor sich, je höher die Temperatur ist.

Das möglichst chlorid- und goldfreie Chlorür ist ein gelbweißer Körper. Seiner Zusammensetzung entspricht ein Gehalt von 84,76 Proz. Gold und 15,24 Proz. Chlor.

Das Goldchlorür löst sich in Alkalichloridlösungen auf[163]), was auf die Existenz komplexer Anionen mit $AuCl$ als Neutralteil und Cl als Einzelion schließen läßt. Die Lösungen zersetzen sich aber bald unter Ausscheidung von Gold und Bildung komplexer Aurichloridverbindungen. Noch schneller zersetzen sich die Lösungen des Goldchlorürs in Bromidlösungen, deren Existenz auch die vorübergehende Bildung komplexer $AuClBr'$-Ionen vermuten läßt. Verhältnismäßig beständig sind dagegen die Salze dieser komplexen Anionen im festen Zustand, wie z. B. das Goldchlorürkaliumchlorid $KAuCl_2$ und das analoge Natriumsalz $NaAuCl_2$. Letzteres ist vielleicht die Verbindung, die entsteht, wenn man eine saure Goldchloridlösung in überschüssige Natriumthiosulfat-

lösung tropfen läßt.[164]) Dieselbe scheidet sich dabei in feinen farblosen Nadeln ab, die in Wasser unlöslich, in Alkohol aber löslich sind. Die quantitative Zusammensetzung der Verbindung ist aber nicht mit Sicherheit festgestellt. Das analoge Kaliumsalz $KAuCl_2$ [165]) wird auf trocknem Wege durch Schmelzen von Kaliumgoldchlorid $KAuCl_4$ als schwarzbraune, nach dem Erkalten gelbe Masse erhalten. Die Verbindung zersetzt sich mit Wasser.

Ähnlich zusammengesetzt erscheint die von Lindet dargestellte Doppelverbindung des Goldchlorürs mit Phosphortrichlorid PCl_3AuCl.[166]) Sie entsteht, wenn man Goldchlorür bei 110—120° im zugeschmolzenen Rohr mit überschüssigem Phosphortrichlorid behandelt und die entstandene Lösung erkalten läßt, in Form farbloser, schiefer Prismen. Die Verbindung ist in Wasser nicht löslich. Über die Art der Ionisierung ist daher nichts Sicheres auszusagen, doch läßt sich, auf Grund der Stellung der Elemente Au und P im periodischen System die Art der Bindung der Molekeln im Sinne der Abeggschen Theorie der Valenz [167]) wohl nur so auffassen, wie sie einer Dissoziation in PCl_4' und $Au^{\cdot}$-Ionen entspräche, d. h. die Bindung erfolgt durch die negativen Valenzen des Phosphors und die positiven Kontravalenzen des Chlors. Die Verbindung verhält sich übrigens vollständig wie ein Derivat der phosphorigen Säure. Sie zerfällt mit Wasser unter Bildung von phosphoriger Säure. Mit Alkoholen [168]) liefert sie esterartige Verbindungen von der Zusammensetzung $P(OC_2H_5)_3ClAu$ usw., in denen also grade jene Bindung erhalten zu bleiben scheint.

Goldbromür, AuBr, ist eine dem Goldchlorür analog zusammengesetzte, aber noch wesentlich unstabilere Verbindung, was ja auch in dem Verhältnis der Bildungswärmen zum Ausdruck kommt. Man gewinnt Goldbromür [169]) aus dem Goldbromidbromwasserstoff $HAuBr_4$, indem man durch vorsichtiges Erhitzen zunächst Bromwasserstoff austreibt und das entstandene Goldtribromid auf 115° erhitzt.

Es ist ein gelblichgrauer Stoff von talgartigem Aussehen. Er enthält 71,15 Proz. Gold und 28,85 Proz. Brom. Wenig oberhalb 115° zersetzt er sich in Brom und Gold. Mit Wasser zersetzt er sich in derselben Weise wie das Chlorür; in Gegenwart von freier Bromwasserstoffsäure bildet sich dabei Goldbromidbromwasserstoff $HAuBr_4$.

Auch Goldbromür löst sich in Alkalibromidlösungen [170]) auf. Die wäßrige Lösung zersetzt sich schnell, langsamer die Lösungen in Äther, Alkohol oder Aceton. Die in diesen Lösungen anzunehmenden komplexen Anionen (etwa $AuBr_2'$) sind also in den letztgenannten Lösungen weniger dissoziiert als in Wasser.

Goldjodür, AuJ. Die ganz erheblich negative Bildungswärme von —5520 cal kennzeichnet das Goldjodür als eine noch wesentlich unbeständigere Verbindung im Vergleich zum Bromür. Es bildet sich aus dem Aurijodid schon bei gewöhnlicher Temperatur, so daß bei solchen Verfahren, bei denen normalerweise Jodid entstehen sollte, unmittelbar das Jodür entsteht, so z. B. 1. aus Goldoxyd und Jodwasserstoffsäure [171]); 2. aus Goldchloridlösung durch Fällung mit Jodkalium- [172]), Jodwasserstoff- oder Eisenjodürlösung bei Vermeidung eines Überschusses an Jodidlösung; 3. ferner entsteht das Jodür durch Einwirkung von freiem Jod in Ätherlösung oder im zugeschmolzenen Rohr bei 50°, auch bei Einwirkung der Jodide des dreiwertigen Eisens, des vierwertigen Mangans usw.[173]) auf Gold.

Gegenwart von Äther befähigt sogar Jodwasserstoff zur Lösung von Gold.

4. Weiter entsteht das Jodür durch Kochen von Goldpulver mit einer Mischung von Jodwasserstoff[175]) und Salpetersäure und Eingießen des heißen Filtrats in wäßrige Jodwasserstofflösung; 5. durch doppelte Umsetzung von Goldchlorür und Jodkalium.

Fernand Meyer[174]) untersuchte den Einfluß der Temperatur auf Bildung und Zersetzung des Jodürs genauer. Er fand, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion $AuJ \rightleftarrows Au + J$ in beiden Richtungen mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit verläuft, daß von 50^0 an Bildungsgeschwindigkeit sowohl wie Zersetzungsgeschwindigkeit zunehmen, und daß es bei 50^0 gelingt, aus Gold und Jod bei Gegenwart von überschüssigem Jod im Laufe von Wochen alles Gold in ein amorphes grünes Jodür überzuführen. Mit steigender Temperatur wächst die Geschwindigkeit beider Reaktionen und verschiebt sich gleichzeitig die Gleichgewichtslage, d. h. bei mangelndem Jodüberschuß bildet sich weniger Jodür. Vom Schmelzpunkt des Jods an bildet sich ein zitronengelbes kristallisiertes Jodür. Bei 190^0 und darüber bildet sich Jodür nur noch spurenweise.

Die quantitative Stabilität resp. Dissoziationstension von AuJ stellte in rationeller Weise erst Campbell[155a]) bei 25^0 fest, indem er Gold mit CCl_4-Lösungen von Jod variabler Konzentration schüttelte. Diese greifen Gold unter AuJ-Bildung erst an, wenn die Jodkonzentration 95 Proz. (= 1,088 Mol J_2/l) der Sättigung (= 1,156 Mol J_2/l) übersteigt, und umgekehrt wird AuJ durch Schütteln mit CCl_4 nur dann zersetzt, wenn dessen Jodkonzentration unter 95 Proz. Sättigung liegt. Die Zersetzung verläuft wesentlich langsamer als die Bildung; beide Reaktionen sind langsam und erfordern Tage zur Erreichung des Gleichgewichts. Das Gleichgewicht lehrt, daß die Joddampfspannung des dissoziierenden AuJ (bei 25^0) 95 Proz. derjenigen des reinen Jods beträgt. Ob AuJ als endotherme Verbindung bei höheren Temperaturen stabiler wird, läßt sich aus den vorhandenen Beobachtungen nicht mit Sicherheit entnehmen, doch ist es wahrscheinlich und wäre leicht zu prüfen.

Goldjodür ist ein zitronengelbes Pulver. Die reine Verbindung würde 60,82 Proz. Gold und 39,18 Proz. Jod enthalten. Es ist aber sehr schwierig, die Verbindung rein darzustellen, da sie in feuchter Luft bereits bei Zimmertemperatur Jod abgibt und an den Glaswandungen Gold abscheidet. Da auch organische Lösungsmittel, die freies Jod zu lösen vermöchten, das Jodür zersetzen, bleibt nach F. Meyer als einziges Mittel zur Reindarstellung desselben übrig, daß man bei 30^0 das überschüssige Jod sublimiert. Gegen Wasser, verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure ist das Goldjodür etwas beständiger als Goldchlorür und Goldbromür; sie zersetzen das Jodür erst in der Wärme. Man kann die Erklärung hierfür wohl in einer noch geringeren Löslichkeit des Jodürs in Wasser suchen, die ja der geringeren Elektroaffinität des J'-Ions entsprechen würde. Jodwasserstoff befördert infolge von Komplexbildung die Löslichkeit, damit aber auch die Zersetzung des Goldjodürs zu Gold und komplexem Aurijodidwasserstoff. Brom und Chlor scheiden aus dem Jodür Jod aus unter gleichzeitiger Oxydation zu Auriverbindungen. Infolge der Dissoziationstension des Goldjodürs wirkt es unter Umständen wie freies Jod. So reagiert es mit Kalilauge unter Abscheidung von Gold und Bildung von Jodkalium und Kaliumjodat.[176]) Durch organische Verbindungen, wie Alkohol und Äther, wird Gold ausgeschieden. Gummi verhindert die freiwillige Zersetzung des Jodürs.

Die Löslichkeit von AuJ in Wasser ist nicht nachweisbar, dagegen wird es durch KJ-Lösung (die natürlich mit einer der Jodtension des AuJ entsprechenden Menge von freiem Jod und daher auch von KJ_3 versehen sein muß) reichlich aufgenommen, wie Campbell[155a]) feststellte. Er fand folgende Löslichkeiten von AuJ, die denen des KJ annähernd proportional sind:

Mol/l KJ	at/l Au	Titrierbares Jod at/l aus AuJ, KJ_3 und freiem J_2
0,1009	0,0106	0,0964
0,2508	0,0290	0,2616
0,4038	0,0522	0,396
1,0096	0,1142	1,111

Das AuJ ist in diesen Lösungen sicher in Gestalt eines komplexen Anions vorhanden, das wegen des überschüssigen Jods auch dem dreiwertigen Gold angehören könnte. Doch gibt die Berechnung dieser Versuche keine sichere Entscheidung in dieser Richtung, wenn auch der Aurokomplex AuJ_2' die größere Wahrscheinlichkeit besitzt.

Goldcyanür, AuCN, wird, ähnlich wie das Jodür, unter Bedingungen erhalten, unter denen man die Bildung des Cyanids erwarten sollte, so bei der Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Goldhydroxyd.[177]) Es soll nach Desfosses[178]) ferner durch Wechselzersetzung von Goldchlorid und Quecksilbercyanid entstehen. Jedoch verläuft diese Reaktion unter Umständen sehr viel komplizierter, indem komplexe Verbindungen sämtlicher Reaktionskomponenten entstehen (F. W. Schmidt[179])). Ferner entsteht Goldcyanür durch Zersetzung von Goldcyanid, sowie aus seinen Komplexsalzen durch Erwärmen mit Salzsäure auf 50°[180]), indem durch die Zuführung von H·-Ionen sich undissoziierte Cyanwasserstoffsäure bildet und teilweise entweicht: $NaAuCy_2 + HCl = NaCl + HCy + AuCy$. Das Goldcyanür bildet gelbe, mikroskopische, sechsseitige Tafeln. Es enthält 88,34 Proz. Gold und 11,66 Proz. Cyan.

Seine Beständigkeit ist größer als diejenige des Jodürs, während das Gegenteil zu erwarten wäre. Es zersetzt sich erst beim Erhitzen in Gold und Cyan.

Das Cyanür ist jedenfalls noch weniger löslich in Wasser als das Jodür und daher noch weniger den Umwandlungen unterworfen, die durch Reaktionen der Au·-Ionen bedingt sind. Infolgedessen sind auch verdünnte Säuren und Schwefelwasserstoff ohne Einwirkung auf dasselbe. Schwefelammon dagegen, ebenso Kalilauge, Ammoniak- und Natriumthiosulfatlösung lösen es auf, indem wahrscheinlich stärkere komplexe Anionen mit AuCN als Neutralteil und den Einzelionen S'' resp. SH', OH' und S_2O_3'' entstehen. Die Neigung zur Komplexbildung ist beim Goldcyanür überhaupt viel größer als bei den entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Durch Addition von CN'-Ionen entsteht z. B. das komplexe $Au(CN)_2'$-Ion, ein Ion von offenbar erheblicher Stärke, das eine Reihe von leicht löslichen Salzen bildet.

Den Beweis, daß die komplexen Goldcyanürverbindungen ein Anion $AuCy_2'$ enthalten, hat Bodländer[181]) in derselben Weise erbracht, wie er es in eingehender Weise an dem Beispiel des Cyansilbers[182]) und andern Silberkomplexen dargetan hat, durch Messung von Konzentrationsketten, bestehend aus Goldcyanürcyankaliumlösungen verschiedener Konzentration an CN'- resp. $Au(CN)_2'$-Ionen. Die Zahlenangaben jedoch, die Bodländer in

bezug auf das $AuCy_2'$-Ion macht, sprechen nur dafür, daß es sich bei demselben um einen äußerst beständigen Komplex handelt. Die Beständigkeitskonstante desselben, d. h. der reziproke Wert der Dissoziationskonstante, ergibt sich zu mindestens $2{,}5 \cdot 10^{29} \left(= \frac{[Au(CN)_2']}{[Au^\cdot][CN']^2}\right)$. Dieser Wert stellt nur einen Minimalwert dar, weil er auf Grund der Annahme berechnet ist, daß eine normale Goldchloridchlorwasserstofflösung in bezug auf $Au^\cdot$-Ionen normal ist, was natürlich nicht annähernd der Fall ist. Sehr bemerkenswert sind jedoch die Schlußfolgerungen, die Bodländer aus seinen Beobachtungen über die zur Abscheidung des Goldes aus seinen komplexen Cyanürlösungen erforderliche EMK. zieht. Das Potential ($H_2/H^\cdot = 0$) ergibt sich zu

$$\varepsilon_{Au} = -0{,}611 + 0{,}058 \log \frac{[Au(CN)_2']}{[CN']^2} \text{ Volt,}$$

während es sich für das Silber zu $\varepsilon_{Ag} = -0{,}444 + 0{,}058 \log \frac{[Ag(CN)_2']}{[CN']^2}$, für Quecksilber zu $\varepsilon_{Hg} = -0{,}384 + 0{,}029 \log \frac{[Hg(CN)_4'']}{[CN']^4}$ ergibt. Die Berechnung der Werte aus diesen Formeln führt zu dem Resultat, daß Gold aus einer Silbercyankaliumlösung Silber ausfällt, bis das Verhältnis von

$$[Au(CN)_2'] : [Ag(CN)_2']$$

820 : 1 beträgt und aus einer Quecksilbercyankaliumlösung Quecksilber fällt, bis das Verhältnis $[Au(CN)_2']^2 : [Hg(CN)_4'']$ $7{,}6 \cdot 10^7$ beträgt. Das Gold verhält sich also in diesen Lösungen wie ein erheblich weniger edles Metall als Silber und Quecksilber. Vergl. hierzu den Nachtrag am Schluß dieses Bandes.

Kaliumaurocyanid, $KAu(CN)_2$, entsteht durch Lösen von Goldcyanür oder von fein verteiltem Gold in Gegenwart von Luft*), ferner bei der anodischen Auflösung von Gold in Cyankaliumlösung.

Seine Löslichkeit in kaltem Wasser beträgt etwa $^1/_2$ Mol im Liter, in kochendem Wasser etwa 7 Mol. In Alkohol ist es wenig, in Äther nicht löslich. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert das Salz wasserfrei[183]) in farblosen, rhombischen Oktaedern.

Die Lösung des Kaliumaurocyanids nimmt Chlor, Brom und Jod auf[184]), die offenbar in den Neutralteil des Komplexes eintreten unter Bildung von Ionen wie $Au\substack{CN \\ Cl_2}CN'$, $Au\substack{CN \\ Br_2}CN'$ und $Au\substack{CN \\ J_2}CN'$. Bei der Aufnahme von Jod[185]) wird die Lösung immer dunkler braun und setzt schließlich einen dunkelbraunvioletten Kristallbrei ab, der aus Wasser leicht umkristallisierbar ist. Die Verbindung kristallisiert mit 1 Mol Wasser.[186]) Bei 90° verliert sie einen Teil des Jods.[187]) Die entsprechende Chlorverbindung wird auch durch Einwirkung von Chlor auf die Jodverbindung erhalten und kristallisiert ebenfalls mit 1 Mol Wasser. Die Bromverbindung enthält dagegen 3 Mol Kristallwasser. Sie wird ebenfalls aus der Jodverbindung durch Brom ausgeschieden.

Metallsalze, deren Metalle unlösliche Cyanide bilden, fällen, falls nicht genügend überschüssiges Cyankalium vorhanden ist, aus der Lösung des Kaliumaurocyanids Goldcyanür und das Cyanid des betreffenden Metalls, z. B. $2Au(CN)_2' + Zn^{\cdot\cdot} = 2AuCN + Zn(CN)_2$.

---

*) Über den Verlauf dieser Reaktion vgl. im Abschnitt: Cyanidprozeß, S. 769.

Das Natriumsalz, $NaAu(CN)_2$, wird wie das Kaliumsalz gewonnen und hat ähnliche Eigenschaften.

Das Ammoniumgoldcyanür, $NH_4Au(CN)_2$, erhält man durch Zusatz von Ammonsulfat zur Lösung des Kaliumsalzes und Ausfällung des Kaliumsulfats mit Alkohol. Es ist eine weniger feste Verbindung als die analogen Kalium- und Natriumverbindungen, indem es schon bei 100° merklich in Goldcyanür, NH_3 und HCN zerfällt.[188]) Bei 150° sind die Tensionen von NH_3 und HCN schon so hoch, daß es unter gewöhnlichen Bedingungen nicht mehr bestehen kann.

Das komplexe $Au(CN)_2'$-Radikal ist ferner in den von Lindbom dargestellten Calcium-, Strontium-, Barium-, Cadmium-, Zink- und Cobaltgoldcyanüren enthalten. Die entsprechende Wasserstoffverbindung ist hingegen nicht darstellbar, da sie HCN abspaltet. In bezug auf die durch andere Metallsalze aus den Lösungen obiger komplexer Salze gefällten Niederschläge liegen keine überzeugenden Beweise für ihre Einheitlichkeit vor. So ist es z. B. sehr fraglich, ob der durch Kupferchlorür gefällte Niederschlag[189]) tatsächlich ein komplexes Cuprogoldcyanür darstellt und nicht vielmehr eine Mischung von Kupfercyanür und Goldcyanür.

Auch das komplexe Anion $Au(CNS)_2'$ existiert in den Lösungen des Kaliumgoldrhodanürs, das aus auf 80° erwärmter Rhodankaliumlösung durch Zusatz kleiner Mengen von Goldchlorid entsteht.[190]) Das Salz bildet lange, strohgelbe, abgestumpfte Prismen, die über 100° schmelzen und sich dabei in Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Gold und Rhodankalium zersetzen. Silbernitrat fällt aus der Lösung das analoge Silbersalz Au(CNS)Ag.

Ammoniakverbindungen der Aurohalogensalze. Bei Gelegenheit einer Untersuchung über Verbindungen des Goldchlorürs mit organischen Schwefelverbindungen stellte F. Herrmann[191]) bei der Zersetzung des von ihm gewonnenen Aurodibenzylsulfinchlorids $AuS(C_7H_7)_2Cl$ mit Ammoniak eine Goldchlorürammoniakverbindung $AuClNH_3$ von kreideartigem Aussehen dar. Er wies dabei darauf hin, daß diese Verbindung bereits früher von Blomstrand[192]) hergestellt war. Genauer untersucht sind jedoch die Bildungsbedingungen von Ammoniakadditionsprodukten der Aurohaloide erst neuerdings durch Fernand Meyer.[193]) Er fand, daß flüssiges Ammoniak auf Goldchlorür einwirkt unter Bildung einer weißen Paste, deren Analyse einen Gehalt von 12 Mol NH_3 auf 1 Mol AuCl ergab. Bei langsamer Steigerung der Temperatur von —28° an entweicht das Ammoniak allmählich, bis ein weißes Pulver von der Zusammensetzung $AuCl \cdot 3NH_3$ zurückbleibt. Dasselbe zersetzt sich unter der Einwirkung von Wasser und Säuren, ist aber in trocknem Zustand beständig bei Temperaturen bis 180°.

Bei der analogen Einwirkung flüssigen Ammoniaks auf das Goldbromür konnte keine beständige Verbindung erhalten werden. Dagegen bildet sich eine Verbindung $AuBr \cdot 2NH_3$ als weißes Pulver bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Goldbromür bei dauernd auf 18° erhaltener Temperatur.

Ein Jodür mit 6 Mol Ammoniak $AuJ \cdot 6NH_3$ wurde durch Einwirkung flüssigen Ammoniaks oder gasförmigen Ammoniaks in der Nähe der Verflüssigungstemperatur auf Goldjodür erhalten. Es ist in flüssigem Ammoniak löslich, verliert bei langsamem Erwärmen zwischen —28 und —15° 2 Mol, bei ungefähr —10° ein weiteres Mol und bei +20° 2 Mol Ammoniak. Die zurückbleibende Verbindung $AuJ \cdot NH_3$ entsteht auch bei Einwirkung eines langsamen Stroms von Ammoniakgas auf Goldjodür.

In Gegenwart von Wasser und Säuren verhalten sich alle diese Verbindungen ähnlich wie die betreffenden Halogenverbindungen.

Das Goldoxydul.

Durch Ausfällung der $Au^{\cdot}$-Ionen mit OH'-Ionen entsteht das in Wasser unlösliche Goldoxydul Au_2O. Dieselbe Reaktion findet auch statt, wenn man die schwerlöslichen Aurohalogenverbindungen mit Kalilauge übergießt.[191]) Das nach dieser Vorschrift von Berzelius dargestellte Oxydul ist aber naturgemäß nicht rein, wenn das angewandte Chlorür, wie das von Berzelius bei mehr als 200° dargestellte, metallisches Gold hält. Ebensowenig wird es aus dem nach Figuier bei 150° dargestellten Chlorür[195]) rein erhalten. Von Figuier sind außerdem noch folgende Darstellungsweisen angegeben, die aber, wie die Untersuchungen von G. Krüß[196]) ergeben, ebenfalls kein reines Goldoxydul liefern.

1. Fällung einer verdünnten wäßrigen Lösung von Goldchlorid mit Mercuronitrat, unter Vermeidung eines Überschusses des Fällungsmittels. Die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichungen:

$$1.\quad Hg_2^{\cdot\cdot} + Au^{\cdot\cdot\cdot} = Au^{\cdot} + 2Hg^{\cdot\cdot}$$

und durch Hydrolyse $2.\quad 2Au^{\cdot} + 2OH' = Au_2O + H_2O.$

Aus den im Reaktionsgemisch vorhandenen Cl' und $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen muß sich stets etwas Kalomel bilden, das sich dem Produkt beimengt.

2. Kochen einer Lösung von Goldchlorid mit Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalimetalle. Der Zerfall des dabei offenbar primär gebildeten Goldoxyds geht teilweise weiter als bis zum Oxydul, so daß das Produkt goldhaltig wird.

3. Kochen von Goldchloridlösung mit alkalischer Lösung von essigsaurem, zitronensaurem oder weinsaurem Kalium, deren Anionen reduzierend wirken dürften.

Rein wird Goldoxydul auf folgendem Wege erhalten[197]): Eine Lösung von Kaliumauribromid $KAuBr_4$ in eiskaltem Wasser wird mit so viel eiskalter Lösung von Schwefeldioxyd versetzt, daß keine Abscheidung von metallischem Gold, sondern nur eine teilweise Entladung der $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen bis zu $Au^{\cdot}$-Ionen erfolgt. Es entsteht dabei eine farblose Lösung von Kaliumgoldbromür $KAuBr_2$, welche nunmehr mit verdünnter Kalilauge zersetzt wird. Dabei entsteht zunächst Goldhydroxydul, ein in feuchtem Zustand dunkelvioletter, nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd hellgrauvioletter Stoff. Beim Erhitzen bis auf 200° verliert es nur Wasser, dagegen beginnt der Sauerstoff erst bei 205—210° zu entweichen. Die Dissoziation in Gold und Sauerstoff verläuft bei 250° rapide.

Das feuchte, frisch gefällte Goldhydroxydul geht in kaltem Wasser mit indigoblauer Farbe kolloidal in Lösung. Die Lösung fluoresziert im auffallenden Licht mit bräunlichem Schein und besitzt ein wohlcharakterisiertes Absorptionsspektrum mit einem Streifen im Grün. Beim Kochen fällt das Hydroxydul als dunkelvioletter Niederschlag aus.*)

---

*) Krüß hält die Lösung für ein Analogon der Alkalihydroxydlösungen. Die Ausfällung der Lösung beim Kochen spricht aber mehr für die kolloidale Natur derselben (Krüß, Ber. **1887**, 2369). Vanino[199]) bestreitet, daß es sich hier um eine kolloidale Lösung handelt, hält die scheinbare Lösung vielmehr nur für eine äußerst feine Suspension von Goldoxydul, was sich aber nicht widerspricht.

In Lösungen von Ätzalkalien ist das frisch gefällte Goldoxydul(-hydrat) löslich. Jedoch sind die dabei entstehenden komplexen Anionen offenbar zu einem erheblichen Teil dissoziiert, da die Lösungen denselben Zersetzungen unterworfen sind wie alle $Au^{\cdot}$-Ionen haltenden Lösungen, d. h. es scheidet sich aus denselben Gold und Goldoxyd ab.[198]) Ebenfalls löst sich das Goldoxydul in Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, doch unterliegen diese Lösungen ebenfalls der Reaktion $3Au^{\cdot} = 2Au + Au^{\cdot\cdot\cdot}$.

Au_2O ist eine außerordentlich schwache Base; ihr Löslichkeitsprodukt $(Au^{\cdot})(OH')$ ist außerordentlich klein. Aus Versuchen von Campbell[155a]) geht hervor, daß es in hochkonzentrierten Säuren (ca. 10 n HNO_3 und H_2SO_4) analytisch eben nachweisbar in Lösung geht. Er fand bei 25°

HNO_3-Konz.:	9,13	11,66
Au-Konz. g/l:	0,008	0,016 und 0,0175.
„ „ Mol/l:	4,1	8,6 $\times 10^{-5}$

Daraus läßt sich das Löslichkeitsprodukt annähernd zu $(Au^{\cdot})(OH') = 0{,}7 \cdot 10^{-20}$ berechnen, da die OH'-Konzentrationen dieser Lösungen gemäß dem Wassergleichgewicht $1{,}2 \cdot 10^{-14}/(H^{\cdot})$ mindestens der Größenordnung nach sicher bekannt sind. Hieraus erhellt auch, daß schwache Säuren mit ihren geringen $H^{\cdot}$-Konzentrationen keine Au^{I}-Salze bilden können, da sie praktisch vollkommen hydrolytisch zerfallen sein müssen. So ist auch eine Verbindung AuF, nach der V. Lenher[200]) vergeblich gesucht hat, nicht existenzfähig.

Die Potentiale von Gold gegen solche an Au_2O gesättigte Lösungen (s. S. 788) liegen hoch über dem des Sauerstoffs; Au_2O muß daher einen enormen O_2-Dissoziationsdruck schon bei gewöhnlicher Temperatur besitzen, kann daher nur ein sehr instabiler Zustand der beiden Elemente sein, der nur wegen chemischer Widerstände, die seine Zersetzung verlangsamen, existieren kann. Dem entspricht es auch, daß es bei all seinen Bildungsweisen nur in sehr geringer Ausbeute mit seinen Zersetzungsprodukten vermischt erhalten werden kann. Eine rationelle Reinigungsmethode des mit Gold verunreinigten Produkts stellt wohl nur die Abdampfung seiner Lösungen in starker HNO_3 bei niedriger Temperatur dar.

Goldsulfür Au_2S.

Noch schwieriger rein zu erhalten als das Goldoxydul ist das Aurosulfid oder Goldsulfür. Berzelius[201]) erhielt allerdings durch Fällen einer siedend heißen Goldchloridlösung mit Schwefelwasserstoff eine schwarze, im Pulverzustand dunkelbraune Masse, deren Zusammensetzung er zu 7,49 Proz. Schwefel und 92,51 Proz. Gold ermittelte, während der Theorie nach ein Goldsulfür Au_2S 7,51 Proz. Schwefel und 92,49 Proz. Gold enthalten sollte. Dagegen behauptet Levol[202]) — und diese Behauptung ist später durch Krüß[203]) vollständig erwiesen —, daß aus einer siedenden Lösung von Goldchlorid das Gold durch Schwefelwasserstoff metallisch abgeschieden wird. Jedenfalls bildet sich bei dieser Reaktion Schwefelsäure, nach der Auffassung von Levol und Krüß also im Sinne der Gleichung:

$$3S'' + 8Au^{\cdot\cdot\cdot} + 12H_2O = 3SO_4'' + 8Au + 24H^{\cdot}.$$

Ein reines Goldsulfür erhält man durch Sättigung einer Lösung von Kaliumgoldcyanür mit Schwefelwasserstoff und Zusatz von Salzsäure zu der

klaren Lösung. Das auf diese Weise gefällte Sulfür hält 92,31 Proz. Gold und 7,69 Proz. Schwefel.

In frisch gefälltem Zustande wird dasselbe von Wasser zu einer kolloidalen Lösung aufgenommen. Daher erhält man auch[204]) aus neutraler Goldchloridlösung bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff anfangs eine klare Lösung, die ohne Rest filtrierbar ist und erst durch Zusatz von Salzsäure gefällt wird.

Da Au_2S aus wäßrigen Lösungen entstehen kann, so muß es, falls es stabil ist, ein außerordentlich kleines Löslichkeitsprodukt besitzen, indem es sonst in $Au_2O + H_2S$ hydrolytisch zerfallen würde.

In einer mit Au_2S im Gleichgewicht befindlichen Lösung muß nämlich, damit sie kein Au_2O abscheidet, also dafür ungesättigt ist,

$$(Au^{\cdot})(OH') < L_{Au_2O}$$

sein. Das Löslichkeitsprodukt $L_{Au_2S} = (Au^{\cdot}) \cdot (SH')$ berechnet sich demnach mittels der Schwefelwasserstoff-Dissoziationskonstante $k_s = (H^{\cdot}) \cdot (SH')/(H_2S)$ und der Wasserkonstante $k_w = (H^{\cdot}) \cdot (OH')$ zu

$$L_{Au_2S} < L_{Au_2O} \cdot \frac{k_s}{k_w} \cdot (H_2S).$$

Durch Einsetzung der Werte für L_{Au_2O} (s. S. 796), für k_s $(0{,}91 \cdot 10^{-7})$ (siehe „Schwefel"), für $k_w = 1{,}2 \cdot 10^{-14}$ (25^0) und der Sättigungskonzentration $(H_2S)_{25^0} =$ ca. 0,1 Mol) folgt hieraus, daß $(Au^{\cdot}) \cdot (HS')$ weit unter 10^{-13} sein muß. Über Beständigkeit und elektrochemische Bildung s. Nachtrag S. 852.

In feuchtem Zustand ist das Goldsulfür stahlgrau, trocken braunschwarz. Verdünnte Säuren greifen es nicht an, dagegen starke Oxydationsmittel, wie Königswasser und Chlor, leicht. Es löst sich in Lösungen von Monosulfiden schwierig, von Polysulfiden leicht[205]), ferner, wohl als Kolloid, in Schwefelwasserstoffwasser[206]) und als Cyankomplex in Cyankalium.

Aurosulfidkomplexsalze. Die Lösung von Au_2S in Schwefelnatrium ist orangefarbig. Durch Konzentrieren oder Alkoholzusatz kristallisieren aus diesen Lösungen oder aus solchen, die durch Auflösung von Au_2S_3 in Na_2S-Lösungen entstehen[207]), schließlich aus solchen, die durch Auslaugen einer Schmelze von je 1 Teil Gold und Na_2S mit 3 Teilen Schwefel erhalten werden[208]), Salze aus, die den Formeln $NaAuS \cdot 10H_2O$ (feine Nadeln), $NaAuS \cdot 5H_2O$, $NaAuS \cdot 4H_2O$ (monokline sechsseitige Säulen), Na_3AuS_2 entsprechen. Es ist kaum anzunehmen, daß es von der Zubereitungsmethode der Lösungen abhängt, welches der Salze sich abscheidet, vielmehr sind wohl nur Konzentrationsverhältnisse der Komponenten und die Kristallisationstemperaturen dafür maßgebend. Solche Feststellungen der Existenzgrenzen sind jedoch nicht vorhanden.

Durch Sauerstoff (Luft) und Erhitzung zersetzen sich alle diese Salze unter Goldabscheidung, durch Säuren unter Abscheidung des Goldsulfids im Sinne der Gleichung $2AuS' + 2H^{\cdot} = H_2S + Au_2S$, die freie Säure ist also nicht existenzfähig, die Beständigkeit des Komplexions AuS' ist nicht ausreichend dafür.

Das entsprechende Kaliumsalz KAuS[209]) wird durch Lösen von Gold in schmelzendem Schwefelkalium, durch Kochen von Gold mit Schwefel, Schwefelkalium, Kalilauge oder kohlensaurem Kali, sowie durch Auflösen von Schwefelgold in Schwefelkalium erhalten.[210])

Komplexe Verbindungen mit organischen Sulfiden. Ähnlich zusammengesetzt, wenngleich in ihrer Konstitution noch weniger aufgeklärt als

die genannten Verbindungen, sind die Verbindungen, die Herrmann[211]) durch Einwirkung von Mercaptanen auf Goldchlorid darstellte. Sie haben die empirische Zusammensetzung AuSR. Dargestellt wurde ein Auroisoamylmercaptid und ein Aurobenzylmercaptid.

Herrmann stellte ferner durch Zusammenbringen von Dibenzylsulfid $(C_7H_7)_2S$ mit Goldchlorid Verbindungen von der Zusammensetzung $AuCl(C_7H_7)_2S$ und $AuCl_2(C_7H_7)_2S$ dar. Die Einwirkung von Ammoniak auf die erstgenannte Verbindung, unter Bildung derselben Ammoniakverbindung $AuClNH_3$, die auch aus Goldchlorür und Ammoniak entsteht, läßt vermuten, daß hier nur eine recht lose Bindung zwischen Gold und Schwefel vorliegt. Im übrigen bedarf die Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen noch der näheren Untersuchung.

Auro-Stickstoffverbindungen. Charakteristisch für die äußerst schwach positive Natur des $Au^{\cdot}$-Ions ist die Existenz einer in Zusammensetzung und Verhalten dem Jodstickstoff völlig analogen Stickstoffverbindung des Goldes. Goldoxydul reagiert mit Ammoniak[212]) unter Bildung eines explosiven Stoffes, der auf 3 Atome Gold 2 Atome Stickstoff hält und nach Raschig[213]) als eine Ammoniakverbindung des Goldstickstoffs Au_3NNH_3 anzusehen ist. Die Analyse des Körpers ergibt außerdem einen Gehalt von 4 Mol Wasser: $Au_3N \cdot NH_3 \cdot 4H_2O$. Beim Kochen mit Wasser verliert er die Hälfte seines Stickstoffs und geht in Goldstickstoff von der Zusammensetzung $Au_3N \cdot 5H_2O$ über, indem an Stelle einer Ammoniakmolekel 1 Mol Wasser tritt.

Bei Einwirkung von Methylamin statt Ammoniak auf Goldoxydul entsteht direkt die dem Goldstickstoff entsprechende Verbindung CH_3NAu_2, ohne daß sich eine weitere Molekel Methylamin anlagert.*)

Ein äußerst explosives Salz der Stickstoffwasserstoffsäure ist von Curtius und Rissom[214]) dargestellt worden.

Aurosalze der Sauerstoffsäuren, in denen Au als Kation fungiert, können aus wäßrigen Lösungen nicht abgeschieden werden, da sie wegen der Schwäche und Schwerlöslichkeit ihrer Base Au_2O (s. d. S. 796) zu weitgehend hydrolytisch gespalten werden und deshalb im allgemeinen stets ungesättigt bleiben. Dagegen sind solche Kombinationen in hohen Konzentrationen in wäßriger Lösung existenzfähig, deren Anionen Gold so stark komplex binden, daß die Auro-Ionenkonzentration unterhalb des für die Abscheidung von Au_2O erforderlichen sehr geringen Betrages bleibt. So existiert ein

Aurothiosulfat, $Au_2S_2O_3 \cdot 3H_2S_2O_3 \cdot H_2O$.[215]) Es ist als komplexe Aurothioschwefelsäure aufzufassen. Man erhält die Verbindung aus dem Bariumsalz mittels verdünnter Schwefelsäure.

Das Natriumsalz, $Au_2S_2O_3 \cdot 3Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$ oder $2Na_3Au(S_2O_3)_2 \cdot H_2O$, wird aus einer Lösung von Goldchlorid durch Zusatz von Natriumthiosulfatlösung gewonnen. Aus dieser Lösung fällt es mit Alkohol in farblosen, nadelförmigen Kristallen aus. Das Salz ist ziemlich beständig, verliert bei 150—160°, ohne sich zu zersetzen, 6—7 Proz. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Schwefelwasserstoff und Schwefelammon fällen Goldsulfür aus der Lösung des Salzes. Jod wirkt ähnlich wie auf Natriumthiosulfat unter Bildung von Natriumtetrathionat und Goldjodür. Dagegen scheiden — und

*) Die Konstitution dieser Verbindung ist zweifelhaft, da sie beim Kochen mit Wasser die Hälfte ihres Stickstoffs verliert.

das spricht für die Auffassung der Verbindung als eines Salzes einer stark komplexen Säure — Salzsäure und Schwefelsäure keinen Schwefel ab, wie es beim Zusammentreffen der H·-Ionen mit den Anionen S_2O_3'' der Fall sein müßte. Durch viele der gewöhnlichen Fällungsmittel, wie Eisenchlorür, Oxalsäure, Zinnchlorür, wird die Lösung des Salzes nicht gefällt, ein weiterer Beweis für die große Beständigkeit des komplexen Anions.

Aurosulfitkomplexe. Analoge komplexe Anionen scheinen die Au·-Ionen auch mit den Anionen der schwefligen Säure zu bilden. Die Verbindungen sind von Haase[216]) eingehend untersucht worden. Das Natriumsalz wird erhalten beim Eintropfen einer Goldchloridlösung in alkalische Natriumsulfitlösung oder beim Vermischen von Natriumbisulfit mit einer stark alkalischen, fast siedenden Goldlösung oder beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine solche Lösung bei 30—50°. Aus der Lösung wird durch Chlorbarium ein Bariumaurosulfit gefällt, das durch Soda zersetzt wird und neben $BaCO_3$ eine reine Lösung von Natriumaurosulfit liefert; aus dieser ist das Salz mit Alkohol ausfällbar. Das Salz hat die Zusammensetzung $Au_2SO_3 \cdot 3\,Na_2SO_3 \cdot 3\,H_2O$ oder $Na_3Au(SO_3)_2 \cdot H_2O$. Die Anionen desselben dürften also wohl die Formel $Au(SO_3)_2'''$ besitzen. In wäßriger Lösung zersetzt sich das Salz allmählich unter Goldausscheidung. Gegenwart von überschüssigen SO_3''-Ionen, also Natriumsulfit oder freie schweflige Säure machen es wesentlich beständiger, indem dadurch die Dissoziation des Komplexes zurückgedrängt wird. Die reine Lösung zeigt wesentlich andere Reaktionen als eine solche, die SO_3''-Ionen enthält. Kalk-, Strontium-, Magnesiumsalze u. a. m. sind ohne fällende Wirkung. Bariumsalze fällen das komplexe Bariumaurosulfit aus. Auch Silber- und Bleisalze scheinen schwerlösliche komplexe Verbindungen auszufällen. Auch die Goldionenreaktionen fehlen: Schwefelwasserstoff fällt kein Gold aus. Selbst Oxalsäure fällt nur aus der alkalischen Lösung, und im Überschuß zugesetzt, das Gold teilweise aus. Starke Säuren zersetzen den Komplex. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.*)

Das analoge Kaliumaurosulfit ist in Wasser noch leichter löslich und aus dieser Lösung durch allmählichen Zusatz von Alkohol in feinen weißen Nadeln fällbar, die beim Trocknen gelblich werden.

Das Bariumaurosulfit, aus der Lösung des Natriumsalzes ausgefällt, ist ein purpurroter, amorpher Niederschlag.

Außer den genannten Verbindungen existiert noch eine komplexe Ammoniumaurosulfitammoniakverbindung, über deren Konstitution aber nichts Sicheres zu sagen ist, da auch ihre empirische Zusammensetzung nicht mit Sicherheit feststeht. Man erhält sie in Form flacher, sechsseitiger Tafeln, indem man eine neutrale, nicht zu verdünnte Goldchloridlösung zu einer gelinde erwärmten Lösung von Ammoniumsulfit in konzentriertem Ammoniak setzt. Ihre Zusammensetzung wird, wie folgt, angegeben:

$$2\,Au_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3 \cdot 6\,NH_3 \cdot 4\,H_2O$$

oder

$$5\,Au_2SO_3 \cdot 2(NH_4)_2SO_3 \cdot 10\,NH_3 \cdot 4\,H_2O.$$

Sie löst sich bei mäßiger Wärme in Ammoniak, zersetzt sich aber beim Kochen. Säuren zersetzen augenblicklich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Goldabscheidung. Auch Wasser ruft Zersetzung hervor. Die

*) Ein ähnliches Salz ist auch schon von Himly beschrieben (A. Pharm. **59**, 96).

Analyse ergab 70,14 Proz. Gold, 7,12 Proz. Stickstoff, 7,85 Proz. Schwefel und 2,17 Proz. Wasserstoff.

Zweiwertiges Gold.

Die Existenz eines Goldmonoxyds AuO sowie einiger Verbindungen, die sich vom zweiwertigen Gold ableiten, ist heute nicht mehr zu bezweifeln, obwohl sich manche der älteren Angaben über Darstellungsweisen solcher Verbindungen als verkehrt erwiesen haben. Von den Eigenschaften eines $Au^{\cdot\cdot}$-Ions zu sprechen, ist indessen nicht angängig, da es überhaupt noch nicht gelungen ist, ein solches mit Sicherheit nachzuweisen.

Von den Halogenverbindungen des zweiwertigen Goldes sind dargestellt das Chlorid und das Bromid.*)

Golddichlorid, $AuCl_2$, wird nach J. Thomsen[218]) erhalten, wenn trocknes Chlor über bei 170° getrocknetes Goldpulver geleitet wird. Unter lebhafter Wärmeentwicklung vereinigt sich das Chlor mit dem Gold zu einem dunkelroten, harten Körper, der sich leicht zu feinem Pulver zerreiben läßt. Das Salz ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich infolgedessen sehr leicht an feuchter Luft, indem die vielleicht vorübergehend gebildeten $Au^{\cdot\cdot}$-Ionen sich umsetzen im Sinne der Gleichung: $2Au^{\cdot\cdot} = Au^{\cdot} + Au^{\cdot\cdot\cdot}$ Bei der nötigen Vorsicht läßt sich das dabei ausgeschiedene Goldchlorür von dem gelösten Goldchlorid durch Filtration trennen. Die Thomsensche Analyse ergab auf 67,85 g Gold 25,65 Chlor, d. h. auf 1 g-Atom Gold 2,087 g-Atome Chlor. Noch bessere Übereinstimmung mit der Theorie ergab die Analyse eines von sichtbar beigemengtem Goldchlorid befreiten Produkts.

Die Einheitlichkeit der auf diese Weise erhaltenen Produkte ist von Krüß und Schmidt[219]) entschieden bestritten worden. Dieselben erhielten bei genauester Befolgung der Thomsenschen Vorschriften[220]) recht verschiedene Chlorgehalte, die zwischen 25,3 und 29,0 Proz. schwankten.[221]) Auch Emil Petersen[222]) bestätigte die analytischen Resultate von Krüß und Schmidt. Versuche über die Zersetzung des fraglichen Stoffs mit absolutem Alkohol bei 20° ergaben indes ein Verhältnis des als Goldchlorid gelösten zum abgeschiedenen Gold, das bei nicht zu langer Einwirkung des Alkohols von 1 : 1 nicht erheblich abwich, ein Resultat, das für das Vorhandensein einer Verbindung $AuCl\,AuCl_3$ zu sprechen scheint. Daß nicht eine bloße Mischung von Gold resp. Goldchlorür mit Goldchlorid vorliegt, beweisen einige thermochemische Versuche Petersens. Er bestimmte die Wärmetönung der Reaktion, welche bei der Zersetzung der Verbindung durch verdünnte Salzsäure vor sich geht, zu 10293 cal per g-Atom gelösten Goldes, während die Reaktion I: $(AuCl_3, HClaq) = (AuCl_3, aq), + (AuCl_3 aq, HClaq)$ nach J. Thomsen 8980 cal, und die Reaktion II: $(3\,AuCl, HClAq) = 4980$ cal entspricht, so daß eine Mischung von Goldchlorid mit Gold bei der Reaktion mit verdünnter Salzsäure 8980 cal, eine Mischung von Goldchlorür mit Goldchlorid im Verhältnis 1 Mol : 1 Mol bei der Zersetzung mit Salzsäure 7935 cal entwickeln würde. Vorausgesetzt, daß die fragliche Verbindung wirklich der Formel $AuClAuCl_3$ entspricht, berechnet sich aus der genannten Reaktionswärme und den Wärmetönungen der Reaktionen I und II die Wärmetönung der Bildung

*) Von Prat (Dingl. **198**, 59 1870) war schon früher ein sogen. intermediäres Goldchlorid durch Erhitzen von Goldschwamm oder Goldchlorür mit Goldchlorid dargestellt.

des Körpers aus seinen Bestandteilen AuCl und $AuCl_3$ $(AuCl, AuCl_3) =$ —3084 cal.

Es ist demnach mit Sicherheit anzunehmen, daß der von Thomsen dargestellte Stoff, selbst wenn er keine einheitliche Verbindung darstellt, doch eine vom Goldchlorür und Goldchlorid unterschiedene Verbindung enthält.

Als ein komplexes vom $Au^{\cdot\cdot}$-Ion sich ableitendes Anion ist vielleicht auch das Anion einer von Meillet beschriebenen Verbindung[223]) anzusehen. Dieselbe hat die Zusammensetzung $AuCl_4Na_2$ und wird durch Reduktion einer sauren Goldchloridlösung mit überschüssiger Natriumthiosulfatlösung erhalten als in Wasser unlösliche farblose Nadeln. Diese werden mechanisch vom Kochsalz getrennt und durch Alkohol aus dem Gemenge mit Glaubersalz- und Thiosulfatkristallen herausgelöst. Eisenchlorür, Zinnchlorür oder Quecksilberchlorür wirken nicht reduzierend auf die Lösung.

Golddibromid, $AuBr_2$. Auf dieselbe Weise wie das Golddichlorid ist von Thomsen[224]) auch das Dibromid dargestellt, nämlich durch Behandeln von bei 170° getrocknetem Goldpulver mit Brom. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms bleibt eine fast schwarze, spröde Masse zurück, die sich leicht zu feinem Pulver zerreiben läßt. Thomsen ermittelte das Verhältnis von Brom zu Gold = 1,97 resp. 2,06 At. Brom : 1 At. Gold.

Golddibromid ist nicht hygroskopisch, löst sich aber in Wasser langsam, ebenfalls unter Zersetzung der zunächst als entstehend anzunehmenden $Au^{\cdot\cdot}$-Ionen. Bei 115° zerfällt es von selbst. Säuren zersetzen schnell, desgleichen Äther, der Goldbromid löst, während Bromür zurückbleibt und sich langsam weiter zersetzt.

Krüß und Schmidt[225]) leugnen ebenfalls auf Grund des Nachweises, daß bei hinreichender Wiederholung der Bromierung bis zu 3 Atome Brom auf 1 Atom Gold aufgenommen werden, die Existenz eines Dibromids. Für die Existenz einer Zwischenstufe der Bromierung sprechen aber wiederum thermochemische Versuche Petersens[226]), der für die Zersetzung des Thomsenschen Produkts mit Bromwasserstoffsäure 6764 cal fand, während eine Mischung von Gold mit Goldbromid 3940 cal, eine solche von Bromür und Bromid 3868 cal erforderte. Die Reaktionswärme der Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung $AuBrAuBr_3$ aus AuBr und $AuBr_3$ berechnet sich daraus zu — 3860 cal.

Goldmonoxyd, AuO. Ein den genannten Halogenverbindungen entsprechendes Goldmonoxyd wird zwar schon von Prat erwähnt.[227]) Es soll entstehen, wenn man Gold mit unzureichenden Mengen von überschüssige Salzsäure haltendem Königswasser behandelt, die Lösung mit Bicarbonat bis zur Wiederauflösung des zunächst entstandenen Niederschlags versetzt und die orangegelbe Lösung erwärmt. Bei 60° scheidet sich daraus ein hellolivengrünes, bei 65—90° ein andres, dunkelolivengrünes Hydrat ab. Beide Hydrate trocknen an der Luft zu schweren, harten Massen von glänzendem, muscheligem Bruch aus. Beiden schreibt Prat auf Grund zweier Sauerstoffbestimmungen, die 8,0 resp. 7,4 Proz. Sauerstoff ergaben, die Zusammensetzung AuO zu.

Ein Beweis, daß hier eine feste Verbindung und nicht ein Gemenge von Gold und Goldoxyd vorlag, ist nicht erbracht. Schottlaender[228]) dagegen hat mit Sicherheit ein Oxyd von der Zusammensetzung $Au_3O_2(OH)_2$ dargestellt durch Digestion des ebenfalls von ihm zuerst dargestellten Goldmonosulfats $AuSO_4$ mit kochendem Wasser. Das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Produkt enthielt nach einer Analyse 89,71 Proz. Gold und

7,64 Proz. Sauerstoff, nach einer anderen 89,69 Proz. Gold, 7,88 Proz. Sauerstoff und 2,87 Proz. Wasser, während die Formel $Au_3O_2(OH)_2$ 89,94 Proz. Gold, 7,32 Proz. Sauerstoff und 2,74 Proz. Wasser verlangt. Das Präparat hielt noch etwas Schwefelsäure sowie etwas Goldoxyd Au_2O_3. Es ist ein lockeres kristallinisches Pulver von tief und rein schwarzer Farbe, unter dem Mikroskop als kleine, glänzende Kristallkörner erscheinend, wahrscheinlich Pseudomorphosen nach dem Sulfat. Das Hydrat verliert bei 98° in 12 Stunden noch nicht die Hälfte seines Wassers, bei 130° die Hälfte, die zweite Hälfte vollständig erst zwischen 160 und 205° zugleich mit dem Sauerstoff.

Die Einheitlichkeit dieser Verbindung ist nach den Schottlaenderschen Untersuchungen kaum mehr zu bezweifeln. Namentlich die Art der Darstellung aus dem Monosulfat spricht für die Herleitung dieses Oxydhydrats von einem von den übrigen Goldoxyden unterschiedenen Monooxyd AuO. Übrigens gelang es Krüß[229]), ein solches wasserfreies Monoxyd darzustellen durch Erhitzen von wasserfreiem Goldoxyd Au_2O_3 auf 150—165°.

Goldmonosulfat, $AuSO_4$. Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des letztgenannten Oxyds bildet das Goldmonosulfat $AuSO_4$.[230]) Schottlaender erhielt dasselbe aus einem andern, ebenfalls von ihm zuerst dargestellten Sulfat des Goldes, das vom Goldtrioxyd deriviert und von Schottlaender als saures Aurylsulfat bezeichnet wird, und zwar durch Verdunsten seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bei 250°. Nach 10—12stündigem Eindampfen erhielt er große Prismen, welche nach 7tägigem Liegen auf unglasiertem Porzellan über Ätzkalk folgende Zusammensetzung zeigten:

	Au	SO_3	O
1.	65,94	28,14	—
2.	66,17	28,18	5,55
3.	65,71	—	—

während die Theorie für eine Verbindung $AuSO_4$ 67,20 Proz. Gold, 27,33 Proz. SO_3 und 5,47 Proz. O verlangt. Die Abweichungen erklären sich durch Einschluß von Mutterlauge.

Das frisch dargestellte Salz bildet feurig scharlachrote, stark glänzende Prismen. Konzentrierte Schwefelsäure löst nicht, erst beim Erhitzen derselben bis nahe zum Sieden tritt Spaltung in Gold und sich lösendes Trioxydsalz ein. Bei Zutritt von Feuchtigkeit nehmen die Kristalle in kürzester Zeit einen gelblichen Ton an und werden schließlich schwarz durch hydrolytische Bildung von Monoxydhydrat. Ebenso zersetzen Eisessig und Salpetersäure das Salz. Es tritt hier also nicht, wie bei andern Salzen des $Au^{\cdot\cdot}$-Ions, eine Zersetzung im Sinne der Gleichung $2\,Au^{\cdot\cdot} = Au^{\cdot} + Au^{\cdot\cdot\cdot}$ ein, sondern einfache Hydrolyse unter Abscheidung des offenbar sehr schwerlöslichen Monoxydhydrats.

Goldmonosulfid. Das dem Goldmonoxyd entsprechende Goldmonosulfid AuS ist zuerst von Oberkampf[231]) durch Behandeln von kalten Goldchloridlösungen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali dargestellt. Levol[232]) und Fellenberg[233]) finden in dem auf solche Weise dargestellten Sulfid 80,4—85,4 Proz. Gold, während Hoffmann und Krüß[234]) nach vollkommener Entfernung des freien Schwefels*) besser mit der Theorie stimmende Resultate erzielten, nämlich 85,92 statt 86,01 Proz. Gold und 14,08 statt 13,99 Proz. Schwefel.

*) Die Möglichkeit, die Sulfide des Golds gold- und schwefelfrei darzustellen, war früher von Schrötter und Priwoznik (Dingl. **213**, 360, 1874) bestritten worden.

Überschuß von Goldchlorid bewirkt eine Zersetzung unter Goldausscheidung, ebenso Erhöhung der Temperatur.[235])

Goldmonosulfid entsteht auch aus der Lösung des goldthioschwefelsauren Natriums durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, reiner durch vorsichtigen Zusatz von Goldchlorid.

In trocknem Zustand ist das Monosulfid schwarz. Es löst sich außer in Königswasser in keiner Säure, dagegen in warmen Schwefelalkalien. Aus dieser Lösung wird es durch Salzsäure, wenn auch durch beigemengten Schwefel heller gefärbt, wieder abgeschieden.[236])

Auch eine Stickstoffverbindung des zweiwertigen Goldes existiert.[237]) Behandelt man Goldmonoxyd mit Ammoniak, so entsteht ein explosiver Körper, in dem Stickstoff und Gold im Verhältnis von 2 Atomen : 3 Atomen enthalten sind, der aber durchaus nicht identisch mit dem aus Goldoxydul gewonnenen Goldstickstoffammoniak ist. Bei Auflösung desselben in Salzsäure scheidet sich auf je 2 g-Atome gelösten Goldes 1 g-Atom Gold aus. Die Bildung des Körpers verläuft vielleicht im Sinne der Gleichung $3AuO + 2NH_3 = Au_3N_2 + 3H_2O$.

Die Konstitution der Verbindung ist jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt. Daß die beiden im Molekül enthaltenen Stickstoffatome in verschiedener Weise gebunden sind, geht daraus hervor, daß beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren nur die Hälfte des Stickstoffs abgeschieden wird. Raschig hält die der Formel

$$\left.\begin{matrix} OH-Au \\ OH-Au \\ OH-Au \end{matrix}\right\rangle N \cdot NH_3$$

entsprechende Konstitution für wahrscheinlich. Sie kann aber nur als sehr hypothetisch angesehen werden.

Dreiwertiges Gold.

Das **Auriion $Au^{\cdot\cdot\cdot}$**. Von dem $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion ist zu erwarten, daß es eine noch geringere Haftintensität besitzt als die einfach und zweifach geladenen $Au^{\cdot}$- und $Au^{\cdot\cdot}$-Ionen. Zahlenmäßig läßt sich dieser Unterschied nicht angeben, da von keinem der drei Ionen des Goldes Lösungen von bekanntem Gehalt herstellbar sind. Doch ist die zur Abscheidung des Goldes aus einer normalen Goldchloridlösung, die sicherlich $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen nur in sehr geringer Konzentration enthält, nötige EMK. von Neumann[237a]) zu $\varepsilon_c = -0{,}796$ oder $\varepsilon_h = -1{,}079$ Volt bestimmt, d. h. niedriger als die Entladungsspannung irgendeines anderen Metallions. Bei den ein- und zweiwertigen Gold-Ionen lag die Schwierigkeit ihrer Untersuchung wesentlich darin, daß dieselben schon bei der geringsten Konzentration einer Umsetzung zu metallischem Gold und $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen unterlagen. Bei den dreiwertigen $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen dagegen liegt die Ursache in der außerordentlich starken Komplexbildungsneigung. Nachdem durch Hittorf und Salkowski[238]) in Lösungen von neutralem Goldchlorid, in denen zunächst eine Komplexbildung nicht vorauszusehen war, die Bildung komplexer, durch Anlagerung der O-Ionen des Wassers an $AuCl_3$ als Neutralteil entstehender Anionen festgestellt ist, darf man wohl annehmen, daß es überhaupt keine Aurisalzlösung gibt, in der das $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Gold nicht ganz vorwiegend im Form komplexer Ionen vorhanden ist.

Daß übrigens die Haftintensität der $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen kleiner ist als diejenige aller anderen Kationen, geht u. a. aus dem Verhalten derselben bei der Elektrolyse hervor. Bei den höchsten Stromdichten und Spannungen wird aus

Lösungen, die außer Gold die verschiedensten Metalle, auch erhebliche Mengen Platin enthalten, in der Regel nur Gold an der Kathode abgeschieden. (Vgl. Elektrolytische Goldscheidung S. 773.) Das ist nur denkbar, wenn zwischen den Haftintensitäten der Goldionen und der übrigen Ionen ein erheblicher Unterschied besteht.

Aus der geringen Elektroaffinität des Goldions resp. seinem hohen Oxydationspotential erklären sich auch die typischen Reaktionen des $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ions, indem dieselben fast ausschließlich in einer vollständigen Reduktion zu Goldmetall bestehen. Eine Entladung tritt ein mit sämtlichen Reduktionsmitteln, also 1. in Berührung mit fast allen Metallen: durch sie wird das Gold teils als feines Pulver, teils als dünner, zusammenhängender Überzug gefällt.[239]) Einige Metalle geben dabei äußerst fein verteilte Niederschläge nach Art des Cassiuschen Purpurs, wie z. B. Mangan, Wismut, Zinn. Quecksilber nimmt das gefällte Gold auf unter Bildung eines Amalgams. Silber fällt langsam, weil es sich in salzsaurer Lösung mit Chlorsilber bedeckt. Auch Palladium und Platin sollen Gold ausfällen, letzteres nur aus neutraler Lösung oder aus der Lösung des Natriumgoldchlorids. Jedoch hält Kohlrausch[240]) die Goldfällung auf Platin für eine katalytische Reaktion, d. h. eine durch die Gegenwart des Platins beschleunigte Zersetzung des Goldchlorids, die, wenn auch langsam, auch ohne Platin vor sich geht.

Widersprechend sind die Angaben über das Verhalten des Wasserstoffs gegenüber den $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen. Nach einigen Angaben soll durch Wasserstoff gar keine Fällung bewirkt werden, nach andern unvollständige, nach wieder andern Angaben vollständige Fällung. Dem Verhältnis der Haftintensitäten der $Au^{\cdot\cdot\cdot}$- und $H^{\cdot}$-Ionen entsprechend würde man eine Fällung des Goldes durch Wasserstoff erwarten. Doch erfolgt jedenfalls der Zerfall der H_2-Molekeln in die Atome unter gewöhnlichen Umständen so langsam, daß eine nachweisbare Ausfällung des Goldes der Regel nach ausbleibt. In Gegenwart von Platin ist dagegen eine unzweifelhafte Fällung durch Becquerel beobachtet worden, und von Phipson[241]) sowie Tommasi[422]) auf eine katalytische Wirkung des Platins zurückgeführt. Im übrigen ist natürlich absolute Reinheit des Wasserstoffs für die Feststellung seines Verhaltens dem Gold gegenüber erforderlich.

2. Die $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen geben ferner ihre Ladung ab in Berührung mit andern positiven Ionen, die imstande sind, ihre Ladung noch zu vermehren, z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot}$. Darauf beruhen die folgenden in der Analyse sowohl wie in der Technik vielfach angewandten Reaktionen:

Eisenoxydulsalze fällen aus Goldlösungen Gold unter Oxydation zu Eisenoxydsalzen.

Diese Reaktion gehört zu den empfindlichsten Reaktionen auf $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen. Eine Lösung von 1 Teil Gold in 64000 Teilen Flüssigkeit erscheint bei Eisenvitriolzusatz noch merklich violett gefärbt[243]) durch fein verteiltes Gold. Andrerseits scheint bei sehr geringer Konzentration der $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen keine Wirkung mehr einzutreten.[244]) Auch wird die Reaktion durch Zusatz von Salzsäure beschleunigt. Eine Goldfällung tritt aber auch in alkalischer Goldlösung ein, doch soll die Entladung der $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in diesem Fall nur bis zur Bildung von $Au^{\cdot}$-Ionen fortschreiten, die sich mit den OH'-Ionen zu Goldoxydul umsetzen.

Die empfindlichste zu dieser Klasse gehörende Reaktion ist diejenige der $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen, deren Wirkung sich ja u. a. in der Bildung des Cassiusschen

Purpurs äußert. In stärkeren Goldlösungen bewirken sie Fällungen von braunem pulvrigem Gold, in schwachen braune bis rote Färbungen.

Ähnlich reagieren auch die $Cu^{\cdot}$-Ionen.

Eigentümlich verläuft die Reaktion des $Hg^{\cdot}$-Ions auf $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen. Die Entladung der letzteren scheint dabei nur bis zum $Au^{\cdot}$-Ion fortzuschreiten, und letzteres bildet nicht, wie sonst gelegentlich, komplexe Anionen, auch unterliegt es nur zum kleinen Teil der für das $Au^{\cdot}$-Ion charakteristischen Reaktion $3Au^{\cdot} = 2Au + Au^{\cdot\cdot\cdot}$. Es bildet sich vielmehr durch einen hydrolytischen Vorgang Goldoxydul, wenn auch mit Gold vermischt.

3. Auch anderen Reduktionsmitteln gegenüber gibt das $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion leicht seine Ladung ab. Zu dieser Klasse gehört z. B. die schweflige Säure. Die Reaktion der SO_3''-Ionen mit den $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen läßt sich durch folgende Formel zum Ausdruck bringen:

$$2Au^{\cdot\cdot\cdot} + 3SO_3'' + 3H_2O = 2Au + 6H^{\cdot} + 3SO_4''.$$

In mäßig verdünnter, mit Salzsäure gesättigter Lösung geht die Entladung der $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen nur bis zum $Au^{\cdot}$-Ion[245]): $Au^{\cdot\cdot\cdot} + SO_3'' + H_2O = Au^{\cdot} + SO_4'' + 2H^{\cdot}$. Die $Au^{\cdot}$-Ionen werden in diesem Fall durch Komplexbildung vor weiterer Entladung geschützt. Bei großer Verdünnung zerfällt der Komplex und die freiwerdenden $Au^{\cdot}$-Ionen unterliegen der weiteren Zersetzung. Das SO_3''-Ion wirkt wie in saurer Lösung auch in neutraler.

Desgleichen entladen sich die $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in Gegenwart von salpetriger Säure, indem die NO_2'-Ionen im Sinne der folgenden Gleichung mit ihnen reagieren: $3NO_2' + 2Au^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O = 3NO_3' + 2Au + 6H^{\cdot}$. Ebenso wirken unterphosphorige Säure und phosphorige Säure resp. deren Anionen H_2PO_2' und HPO_3'', ferner auch die Wasserstoffverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons. Als Beispiel sei für die Reaktion des Phosphorwasserstoffs die Gleichung

$$3P''' + 8Au^{\cdot\cdot\cdot} + 12H_2O = 3PO_4''' + 8Au + 24H^{\cdot}$$

angeführt.

Mehr oder weniger vollständig wird das Gold aus seinen Lösungen auch durch viele organische Substanzen als Metall gefällt. Doch verlaufen diese Reaktionen zum großen Teil wesentlich langsamer als die Reaktionen der anorganischen Reduktionsmittel, was jedenfalls mit der geringen Ionisation dieser Stoffe zusammenhängt. Häufig sind diese Fällungen daher auch äußerst fein verteilt und erscheinen in der charakteristischen Färbung des fein verteilten Goldes. Diese Fällungen wurden früher vielfach für ein Oxyd des Goldes gehalten.[246]) Doch ist von Krüß[247]) die auch schon von Proust[248]) und Buisson[249]) vertretene Auffassung erwiesen, daß sie aus metallischem Gold bestehen.

Zu den bekannten Reduktionsmitteln gehört die Oxalsäure[250]), die aus konzentrierten, schwach sauren Lösungen das Gold schnell als braunes Pulver, aus verdünnter Lösung und in der Kälte sehr allmählich in dünnen, an der Gefäßwandung haftenden Blättern ausfällt. Die Oxalsäure wird dabei zu Kohlensäure oxydiert.

Formaldehyd[251]) fällt Gold aus stark saurer Lösung kristallinisch.

Ameisensäure und ihre Salze[252]) fällen unvollständig. Ferner fällen[253]) weinsaure, zitronensaure, essigsaure Salze, Gallussäure, Zucker, Gummi, Obstsäfte usw.*) Auch Kohle ist imstande, Gold auszufällen, eine Tatsache, von

---

*) Eine eigentümliche Erscheinung ist vielfach beobachtet, daß nämlich das Gold

der in der Praxis der Goldfällung aus Cyankaliumlösung gelegentlich Gebrauch gemacht worden ist. Es liegt hier aber, jedenfalls zum Teil, keine chemische Wirkung der Kohle auf die Au···-Ionen, vielmehr nur eine Beschleunigung einer auch ohne Kohle von selbst verlaufenden Zersetzung vor.[254])

Die auf der menschlichen Haut durch Goldlösung erzeugten rotvioletten Flecke rühren ebenfalls von einer Fällung des Goldes in Form feinverteilten Metalls her.

Bemerkenswert ist, daß manche dieser Fällungsreaktionen merklich durch Belichtung beeinflußt werden. So soll die Fällung mit Oxalsäure im Licht schneller vor sich gehen, als im Dunkeln. Vielleicht bildet sich intermediär eine Aurioxalsäure, deren Komponenten analog wie Mercurioxalat (II, 2, 628) photochemisch sich gegenseitig oxydieren und reduzieren. Michaelis[255]) beobachtete, daß Goldlösungen an den Gefäßwandungen, namentlich bei Belichtung, Gold absetzen. Indes konnte Kohlrausch[256]) eine Lichthydrolyse, wie er sie am Platinchlorid beobachtet hatte, beim Goldchlorid nicht konstatieren.

Die meisten dieser Fällungsreaktionen verlaufen, wie alle Reduktionswirkungen, in alkalischer schneller resp. intensiver als in saurer Lösung. In solcher Lösung geht aber infolge der Wirkung der OH'-Ionen auf die Au-Ionen die Entladung der Au···-Ionen vielfach nur bis zur Bildung von Goldoxydul.

Schwer lösliche Salze bildet das Au···-Ion nur wenige oder jedenfalls sind dieselben in Berührung mit Wasser unbeständig, indem sie durch Addition von O'', OH' oder anderen Ionen in leicht lösliche Komplexe übergehen oder aber durch Reaktion der eigenen Ionen aufeinander (wie z. B. Au··· und S'') sich leicht zersetzen.

Über die Reihenfolge der schwerlöslichen Auriverbindungen ist daher auch nichts Bestimmtes zu sagen. Zu den wenigst beständigen gehört das Goldsulfid, das aus wäßriger Lösung überhaupt nicht darstellbar ist. Bei Einwirkung von S''-Ionen auf Au···-Ionen tritt eine Entladung der letzteren zu Au·· resp. Au· ein.

Ebensowenig sind zahlenmäßige Angaben über die Löslichkeit der einfachen Halogenverbindungen des Goldes zu machen. Das Chlorid und das Bromid sind wasserlöslich, aber wenigstens von ersterem ist bestimmt nachgewiesen, daß das Gold wesentlich in Form komplexer Anionen vorhanden ist. Das Jodid ist schwer löslich, aber unbeständig, indem es leicht in Jodür übergeht, und das Cyanid, das ebenfalls unter gewissen Bedingungen leicht einen Teil seines Cyangehalts abgibt, ist in Wasser löslich.*)

Die einzige beständige, schwerlösliche Auriverbindung ist das Aurioxyd Au_2O_3 und das Hydroxyd, das, wie die Hydroxyde anderer Schwermetalle,

---

durch organische Substanzen, wenn ein Goldblatt in die Lösung eingelegt wird, sich vorwiegend auf letzterem niederschlägt (Daintree). Ähnlich wirken auch gewisse Schwefelmetalle (Wilkinson, Neuberg und Skey, Ch. N. **23**, 232 1871). Die Ursache für die Erscheinung kann die Bildung lokaler Elemente, aber auch eine katalytische Wirkung des Goldbleches sein, ähnlich wie Kohlrausch sie für das Platin annimmt. Oder es liegt eine Auslösung durch Keimwirkung vor, da das metallische Gold vor seiner Abscheidung in übersättigter Lösung existieren muß.

*) Der Reihenfolge der Elektroaffinitäten der Halogene gemäß ist zu erwarten, daß auch das Cyanid als komplexes Salz in Lösung bestehen kann. Doch ist die komplexe Natur des gelösten Goldcyanids nicht erwiesen. Dagegen ist das Rhodanid nur als komplexes Salz bekannt.

durch OH'-Ionen aus Au˙˙˙-Ionen haltenden Lösungen ausgefällt wird. Die Hydroxydfällungen enthalten aber, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, stets nicht nur Beimengungen des Anions der angewandten Goldlösung, sondern auch des Kations des angewandten Fällungsmittels, die wohl als Aurate oder Halogenaurate darin vorhanden sind.

Durch Schottländer sind verschiedene Verbindungen des Goldes dargestellt, in denen man ein komplexes Aurylkation AuO˙ anzunehmen hat. Daher dürfte auch die Beimengung von Chlor in den Hydroxydfällungen aus Goldchloridlösungen auf die Anwesenheit eines basischen Chlorids oder Aurylchlorids AuOCl zurückzuführen sein.

Die Thermochemie der Auriverbindungen.

Alle diese Verhältnisse stehen in vollem Einklang mit den Ergebnissen der thermochemischen Untersuchungen J. Thomsens.[257]) Naturgemäß erstrecken sich diese nur auf die beständigeren Verbindungen des Goldes. Dabei ergibt sich denn, daß selbst das Goldhydroxyd, die einzige ziemlich beständige, schwerlösliche Auriverbindung, eine stark endothermische Verbindung ist. Ihre Bildungswärme ist —13190 cal, wie sich aus der Wärmetönung bei der Reduktion von Goldchloridlösung mit schwefliger Säure berechnet. Diese beträgt mit SO_2-Überschuß $(AuCl_3aq, 2SO_2aq) = 83600$ cal oder:
$2AuCl_3aq + 3SO_2aq + 6H_2O = 3H_2SO_4aq + 6HClaq + 2Au + 2 \times 83600$ cal.

Durch Benutzung der bekannten Wärmetönungen für die Spaltung von $AuCl_3$ aq in $Au(OH)_3$ und HCl (s. nächsten Absatz), ferner der Oxydationswärme von SO_2 aq zu SO_3 aq läßt sich die Bildungswärme des Aurihydroxyds berechnen, nämlich zu

$$(Au_2, O_3, 3H_2O) = -13190 \text{ cal},$$

indem man die Oxydation von SO_2 durch den vom Goldoxyd abzuspaltenden O ausgeführt denkt.

Eigentümliche Verhältnisse zeigen die Halogenverbindungen des Goldes. Zunächst ergibt sich, wie nicht anders zu erwarten, daß die Bildungswärme für das Chlorid erheblich größer ist als für das Bromid. $(Au, Cl_3) = 22815$ cal, $(Au, Br_3) = 8845$ cal. Auch die Lösungswärme des Chlorids ist größer als diejenige des Bromids: $(AuCl_3, Aq) = +4450$ cal
$(AuBr_3, Aq) = -3760$ cal.

Im Gegensatz zu dem Verhalten der meisten anderen Metalle ist jedoch die Neutralisationswärme des Goldhydroxyds mit Bromwasserstoff erheblich größer als mit Chlorwasserstoff:

$$(Au(OH)_3, 3HCl\,aq) = 18440 \text{ cal}$$
$$(Au(OH)_3, 3HBr\,aq) = 29080 \text{ cal}.$$

Diese Eigentümlichkeit, die noch bei wenigen anderen Metallen beobachtet ist, wie z. B. beim Cadmium, findet ihre ungezwungene Erklärung durch die Annahme, daß die Komplexbildung des Bromids (H_2AuBr_3O) mit größerer Affinität erfolgt, als beim Chlorid, wo H_2AuCl_3O entsteht.[258])

Noch erheblicher wird der Unterschied, wenn auf 1 Mol $AuCl_3$ statt 3 Mol Säure 4 Mol Säure angewandt werden:

$$(Au(OH)_3, 4HCl\,aq) = 22970 \text{ cal}$$
$$(Au(OH)_3, 4HBr\,aq) = 36780 \text{ cal}.$$

Die Differenz der Bildungswärmen von $HAuBr_4 - HAuCl_4$ ist also 13810 cal. Aus diesen Daten folgt für die Reaktionen

$$H_2AuCl_3O\,aq + HCl\,aq = HAuCl_4\,aq + 4530 \text{ cal}$$
$$H_2AuBr_3O\,aq + HBr\,aq = HAuBr_4\,aq + 7700 \text{ cal}.$$

Das Thomsensche Resultat besagt demgemäß, daß das $AuBr_4'$-Ion eine erheblich größere Beständigkeit besitzt als das $AuCl_4'$-Ion.

Dasselbe Resultat ergibt sich aus den Wärmetönungen der folgenden Reaktionen:

$$(HAuCl_4\,aq,\ 4\,HBr\,aq) = 13805\ cal$$
$$(HAuBr_4\,aq,\ 4\,HCl\,aq) = -509\ cal.$$

Beide Reaktionen führen natürlich zu demselben Gleichgewichtszustand. Da erstere Wärmetönung fast genau die Differenz der Bildungswärmen des Br- und Cl-Komplexes darstellt, so ist in diesem Gleichgewicht fast nur $HAuBr_4 + 4\,HCl$ vorhanden. Auf Grund der letzteren zur Gleichgewichtsberechnung geeigneteren Zahl erfolgt der Umsatz in $HAuCl_4 + 4\,HBr$ zu weniger als 4 Proz.

Aber auch die in der Lösung von „neutralem" Haloid in Wasser vorhandenen Komplexe setzen sich zum größeren Teil in analogem Sinne um, wenn auch nicht so vollständig. Es ist nämlich:

$$(AuCl_3\,aq,\ 3\,HBr) = 15209\ cal$$
$$(AuBr_3\,aq,\ 3\,HCl) = 4279\ cal.$$

Hier bilden sich die Komplexe $AuCl_4'$ und $AuBr_4'$ in einem für beide Reaktionen identischen Gleichgewicht, welches sich aus den Wärmetönungen und der Differenz der Bildungswärmen zu $0{,}24\ HAuCl_4 + 0{,}76\ HAuBr_4$ berechnet (Abegg).

Die Halogenverbindungen des dreiwertigen Goldes.

Die Halogenverbindungen des dreiwertigen Goldes sind die bestuntersuchten, weil beständigsten Verbindungen des Goldes überhaupt. Betreffs ihrer Löslichkeit wurde bereits erwähnt, daß dieselbe vom Chlorid zum Jodid abnimmt, daß aber in all diesen Lösungen das Gold vorwiegend in Form komplexer Anionen und nur zum verschwindenden Teil als Goldkationen enthalten ist, wodurch Regelmäßigkeiten in der Folge der Löslichkeit verdeckt werden. Da diese komplexen Verbindungen zum großen Teil auch beim Kristallisieren der Lösungen erhalten bleiben, erstrecken sich überhaupt die meisten Untersuchungen über die Aurihalogenverbindungen nicht auf die einfachen, sondern auf diese komplexen Salze.

Neutrales Goldchlorid. Das sogen. neutrale oder normale Goldchlorid $AuCl_3$ entsteht in der Kälte bei Einwirkung von Chlorwasser, Königswasser*) oder anderen chlorentwickelnden Mischungen, wie z. B. den höheren Chloriden und Perchloriden des Mangans, Cobalts und Nickels und namentlich deren Ätherverbindungen, auf Gold.[259]) Bei Innehaltung ganz bestimmter Temperaturverhältnisse läßt es sich auch auf trockenem Wege aus Chlor und Gold darstellen. So soll nach Debray[260]) bei der Einwirkung von Chlor auf Blattgold bei 300° Goldchlorid in rötlichen, voluminösen Kristallen sublimieren. Auch Thomsen beobachtete bei der Darstellung seines Golddichlorids[261]), daß dabei geringe Mengen von Goldchlorid entstanden. G. Krüß[262]) untersuchte das kristallinische Sublimat speziell mit Rücksicht auf die Angabe von Prat, demzufolge Goldchlorid beim Erhitzen im Chlorstrom chlorreichere Kristalle[263]) liefern sollte. Er fand, daß die Kristalle nie mehr Chlor, als dem Goldchlorid entspricht, enthielten, und ferner, daß bei der von Debray angegebenen Temperatur Chlor nicht mehr auf Gold einwirkt.

*) Jedoch durch Eindampfen solcher Lösungen wohl niemals frei von der Chlorwasserstoffverbindung oder Zersetzungsprodukten.

Die Bildung und Sublimation von Goldchlorid beginnt nach Krüß bei ca. 140—150°, während der Hauptsache nach noch Dichlorid*) entsteht, setzt sich auch bei über 180°, wo die Zersetzung des Dichlorids zu Chlorür beginnt, noch fort und hört mit der Zersetzung des letzteren zu Gold und Chlor bei 220—230° auf.

Eine wäßrige Lösung des Goldchlorids wird erhalten, wenn man das nach Thomsens Vorschrift dargestellte Dichlorid mit Wasser zersetzt im Sinne der Gleichung $3Au^{\cdot\cdot} = 2Au^{\cdot\cdot\cdot} + Au$, oder durch Zersetzung von Goldchlorür AuCl mit Wasser: $3Au^{\cdot} = 2Au + Au^{\cdot\cdot\cdot}$.

Durch Auflösung von Gold in sauren, chlorentwickelnden Lösungen entsteht das neutrale Goldchlorid nur dann, wenn man die Säure so weit abdampft, daß ein Teil des Goldchlorids sich bereits wieder zersetzt, zu Chlorür, aus dem dann mit Wasser wiederum ein Teil des Goldes als Chlorid zu gewinnen ist. Durch schnelles Verdampfen einer solchen Lösung unter beständigem Umrühren und schließliches Eintrocknen bei 150° erhält man eine dunkelbraune, kristallinische Masse, die sich zu einem rotbraunen Pulver, wasserfreiem Goldchlorid, zerreiben läßt.[264])

Läßt man die Lösung, wenn sich auf der Oberfläche eine Kristallhaut bildet, an der Luft eintrocknen, so bilden sich dunkel orangegelbe Kristalle von der Zusammensetzung $AuCl_3 \cdot 2H_2O$. Dieselben verlieren bei 10tägigem Stehen an der Luft ihr Wasser vollständig.

In Lösung dagegen scheint ein anderes Hydrat $AuCl_3 \cdot H_2O$ zu bestehen, das sich wie eine Säure von der Zusammensetzung H_2AuCl_3O verhält.[265])

Es bildet mit Silbercarbonat versetzt ein schwer lösliches, gelbgefärbtes Silbersalz Ag_2AuCl_3O. In welcher Weise die freie Säure dissoziiert, ist noch nicht ganz entschieden. Die Annahme, daß sie nach Art einer zweibasischen Säure zweiwertige Anionen $AuCl_3O''$ und $2H^{\cdot}$-Ionen bildet, ergab als Überführungszahl des Anions die ungewöhnlich große Zahl 0,2316 für eine Lösung von annähernd 1 Mol per Liter (6,8553 g $AuCl_3O$ auf 22,26 g Wasser), 0,233 für eine Lösung von annähernd 0,42 Mol per Liter und 0,227 für eine Lösung von 0,068 Mol per Liter.

Es ist daher wahrscheinlich, daß die Dissoziation zunächst einwertig in $AuCl_3OH'$ und $H^{\cdot}$-Ionen erfolgt. In diesem Fall würde sich die Überführungszahl halb so groß ergeben. Vermutlich ist die Art der Dissoziation auch von der Konzentration abhängig. Darauf läßt schon die Veränderung der Farbe schließen; sie geht bei zunehmender Verdünnung der Lösung von braunrot in rotgelb über.

Die Dissoziation der Säure ist in jedem Fall gering. Kohlrausch[266]) fand die Leitfähigkeit einer $^1/_{15}$ normalen Lösung (auf H_2AuCl_3O als zweibasische Säure berechnet) $\varkappa_{18} = 0{,}00853$, das Äquivalentleitvermögen daher zu $\Lambda_{18} = 128$, d. h. sehr niedrig. Wäre die Säure einbasisch, so hielte dieselbe Lösung nur $^1/_{30}$ Äq. im Liter, dann wäre $\Lambda = 256$. In diesem Fall würde sich aber für eine hundertmal schwächere Lösung ein unmöglich großer Wert ergeben. Kohlrausch fand für eine Lösung von $^1/_{1500}$ Äq. $\frac{AuCl_3OH_2}{2}$ $\Lambda_{18} = 315$, doch stieg das Äquivalentleitvermögen innerhalb 10 Stun-

---

*) Krüß erkannte das von Thomsen als Golddichlorid angesprochene Produkt der Einwirkung von Chlor auf Gold anfänglich an. Seine Einwendungen gegen die Einheitlichkeit dieses Produkts sind späteren Datums.

den auf 570. Diese außerordentlich hohe Zahl erklärt Kohlrausch durch eine vollständige Hydrolyse des Goldchlorids. In einem solchen Falle läge also statt einer $^1/_{1500}$ normalen Lösung von Goldchlorid $\left(\frac{AuCl_3OH_2}{2}\right)$ eine 0,001 normale Salzsäurelösung vor, für die das Äquivalentleitvermögen sich demnach $\Lambda_{18} = {^2/_3} \cdot 570 = 380$ berechnen würde, was mit dem für 0,001 n Salzsäure gemessenen Wert gut übereinstimmt. Kohlrausch sieht die Hydrolyse als eine katalytische Wirkung der Platinelektroden an, da sie in Lösungen, die nicht mit Platin in Berührung waren, nicht eintritt.*)

Das trockene Goldchlorid schmilzt[267]) in einer Chloratmosphäre oder im zugeschmolzenen Rohr bei 287—288°. Der Schmelzpunkt wird durch die Gegenwart von Goldchlorür nicht wesentlich verändert. Eine Abscheidung von Gold findet unter einem Chlordruck von 2 Atm. nicht statt.

Das spez. Gewicht wurde von T. K. Rose zu 3,9 bestimmt. Aus dem spez. Gewicht einer Mischung von 1,9341 g Goldchlorid und 1,0793 g Goldchlorür, das er zu 5,1 bestimmte, berechnete er für Goldchlorid 4,3 unter Zugrundelegung des Wertes 7,4 für Goldchlorür. Sämtliche Bestimmungen wurden in konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt. Das untersuchte Goldchlorid war durch Sublimation gewonnen.

Die Tatsache, daß Goldchlorid flüchtig ist, war schon Robert Boyle bekannt.[267a]) Miller[268]) konstatierte, daß beim Einleiten von Chlor in geschmolzene Goldsilberlegierungen sich nur sehr wenig Gold verflüchtigt. Prat[269]) hielt das, was sich verflüchtigt, für eine chlorreichere Goldverbindung. Andererseits war schon 1840 festgestellt, daß bei Rotglut Goldchlorid vollständig in seine Bestandteile zerfällt.[270])

Die ersten zahlenmäßigen Angaben macht Debray.[271]) Er fand, daß allerdings Goldchlorid schon bei 200° in Gold, Goldchlorür und Chlor, bei höherer Temperatur gänzlich in Gold und Chlor zerfällt, daß andrerseits unter 300° Goldblatt Chlor aufnimmt, und daß das gebildete Chlorid bei 300° sich zu verflüchtigen beginnt. Krüß[272]) dagegen fand, daß oberhalb 220° keine Verflüchtigung von Goldchlorid mehr wahrzunehmen sei, daß aber bei 1000° das Gold wiederum mit Chlor reagiert, und konstatierte bei 1100° wiederum eine, wenn auch geringe, Sublimation von Goldchlorid.[273])

T. K. Rose[274]) verdanken wir eine eingehende experimentelle und theoretische Behandlung der hier vorliegenden Frage. Beim Erwärmen des Goldchlorids in einem abgeschlossenen Raum zersetzt sich dasselbe mit zunehmender Temperatur fortschreitend im Sinne der Gleichung $AuCl_3 \rightleftarrows AuCl + Cl_2$. Über den Verlauf dieser Reaktion gibt die Messung des Dissoziationsdrucks Aufschluß. Dabei ist es aus phasentheoretischen Gründen gleichgültig, wieviel Goldchlorür AuCl zugegen ist, vorausgesetzt, daß dieses nicht weiter in Gold und Chlor dissoziiert.**)

---

*) In stärkeren Lösungen, wie sie Hittorf untersuchte, scheint eine Hydrolyse jedenfalls nicht stattzufinden, da aus seinen Überführungsversuchen hervorgeht, daß keine Cl'-Ionen von der Kathode fortwandern.

**) Das Zutreffen dieser Voraussetzung ist allerdings von Rose nicht bewiesen. Er konstatiert zwar, daß eine Mischung von Goldchlorid und Goldchlorür, in einer Chloratmosphäre bis 190° erhitzt, kein Gold abscheidet, führt aber nicht den Nachweis, daß nicht bei höheren Temperaturen, bei allerdings auch wesentlich höheren Chlordrucken, doch eine Goldabscheidung stattfindet.

Rose hat daher alle seine Versuche mit Mischungen von Goldchlorid und Goldchlorür angestellt. Die Versuche ergaben, daß mit steigender Temperatur ein regelmäßiges Ansteigen des Dissoziationsdruckes stattfindet. Bei 251° ist der Dissoziationsdruck = 1 Atm. Jedoch ist bei dieser Temperatur und auch schon darunter bereits eine Verflüchtigung von Goldchlorid wahrnehmbar. Rose fand durch Analyse einer bei dieser Temperatur entnommenen Gasprobe, daß in dem Dampfraum Goldchlorid und Chlor im Verhältnis von 1 Mol : $3^1/_4$ Mol vorhanden war und berechnete daraus den Partialdruck des Goldchlorids zu 178 mm, denjenigen des Chlors zu 577 mm.

Auf beide Vorgänge, die Dissoziation sowohl wie die Verdampfung, läßt sich die bekannte Beziehung $\ln P = -\frac{q}{2T} + \text{const}$ in Anwendung bringen, und mit ihrer Hilfe läßt sich aus zwei benachbarten P-Werten die Dissoziations- resp. Verdampfungswärme des Goldchlorids berechnen:

$$q = \frac{2T(T+a)}{a} \ln \frac{P_{T+a}}{P_T},$$

wo T und T + a zwei benachbarte Temperaturwerte bedeuten. Rose fand bei 251° einen Gesamtdruck P von 755 mm, bei 248° P = 682,0 mm und berechnete daraus auf Grund der genannten Analyse folgende Partialdrucke p des Goldchlorids und p' des Chlors:

Temp.	p	p'
248°	165	538
251°	178	577.

Daraus berechnet sich die Verdampfungswärme des Goldchlorids q = 13789 cal, die Dissoziationswärme q' = 12725.*)

Bei 18° läßt sich die letztere Größe auf anderem Wege, nämlich als Differenz der Bildungswärme des Goldchlorids und des Goldchlorürs berechnen.

Nach J. Thomsen beträgt erstere 22820 cal, letztere 5810, die Dissoziationswärme demnach 17010 cal. Die Dissoziationswärme ist also jedenfalls, wie nicht anders zu erwarten, in hohem Grade abhängig von der Temperatur, und es ist daher nicht auffallend, daß die von Rose unter der Annahme einer konstanten Dissoziationswärme berechneten p-Werte unter 240° sehr wenig mit den beobachteten Werten übereinstimmen. Auch dürfte aus demselben Grund auf die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Werte für höhere Temperaturen nicht allzu großer Wert zu legen sein:

*) Rose berechnet die Werte q und q' zu 13050 resp. 11820 cal auf Grund einer von Le Chatelier (Ann. des Mines 1888 (8), **13**, 211) gegebenen Formel: $0{,}002 \log_e p + \frac{L}{T} = 0{,}0405$. Der Wert 0,0405 ist nichts andres als der Mittelwert einer Reihe von Konstanten für ganz verschiedene Substanzen. Mit der Angabe dieses Wertes wollte Le Chatelier nur andeuten, daß der Wert der Konstanten für recht verschiedene Substanzen nicht sehr stark differiert. Das Rechnen mit diesen Konstanten kann aber leicht zu noch erheblich größeren Differenzen führen, als im vorliegenden Fall.

Temp. °C	p mm	p′ mm	p + p′ mm ber.	p + p′ mm beob.
251	178	577	755	755
258	210	670	880	893
266	250	790	1040	1021,0
273	295	910	1205	1218,0
278	330	1000	1330	1354,0
			Atm.	
286			2,1	1,81
290			2,2	1,85
300			2,7	2,1
312			3,4	2,58
332			4,8	4,1

Eine größere Abweichung von den berechneten Werten tritt also erst bei Temperaturen über 278° ein, dem von Rose beobachteten Schmelzpunkt des Goldchlorids.

Bezüglich des Einflusses der Feuchtigkeit kommt Rose, im Gegensatz zu andern, zu dem Resultat, daß sie den Vorgang der Dissoziation zwar beschleunigen kann, daß aber ein Gleichgewicht sich auch bei Anwendung von nach Möglichkeit getrocknetem Chlor einstellt, d. h. daß auch umgekehrt ganz trocknes Chlor auf Gold chlorierend wirkt. Nach Beobachtungen von Leuchs[275]) wäre allerdings auch ein qualitativer Einfluß der Feuchtigkeit auf den Dissoziationsvorgang zu erwarten, indem dieselbe auf Goldchlorür zersetzend wirkt.

Bezüglich der Flüchtigkeit des Goldchlorids stellt Rose experimentell fest, daß sie bei allen Temperaturen von 180—1100° nachweisbar ist. Die Verflüchtigung nimmt zunächst bis zu 300° rapide zu, fällt dann ziemlich schnell ab, erreicht bei ca. 800° ein Minimum, um dann wieder zu steigen. Wie nicht anders zu erwarten, hört also weder die Bildung noch die Verflüchtigung, wie Krüß meint, bei 300° ganz auf, um bei 1000° wieder einzusetzen. Es wird vielmehr beim Überleiten von Chlor über Gold um so mehr Chlorgold verflüchtigt, je mehr der Dampfdruck steigt und je niedriger der Dissoziationsdruck ist. Steigt jener schneller als dieser, so nimmt die Verflüchtigung mit steigender Temperatur zu, wie zwischen 180 und 300°, sowie über 800°; steigt umgekehrt der Dissoziationsdruck schneller, so nimmt die Verflüchtigung ab.

Goldchloridchlorwasserstoff, $AuCl_4H$. Versetzt man die Lösung des neutralen Goldchlorids mit Säure, so geht die dunkle Farbe in zitronengelb über, und man erhält eine Lösung, in der das Gold ebenfalls als Anion, und zwar als $AuCl_4'$-Ion enthalten ist. Man erhält dieselbe Lösung direkt, wenn man in Gegenwart von überschüssiger Säure das Gold mit chlorentwickelnden Reagenzien behandelt, also vor allem bei der Auflösung des Goldes in Königswasser und Zersetzung der Salpetersäure durch überschüssige Salzsäure. Aus dieser Lösung kristallisiert die Goldchloridchlorwasserstoffsäure in langen hellgelben Nadeln, die sich an trockner Luft unverändert erhalten, in feuchter Luft aber zu einer gelben Flüssigkeit zerfließen.[276])

Die Kristalle enthalten nach Schottländer[277]) und Weber[278]) 3 Mol Wasser, nach Thomsen[279]) 4 Mol Wasser, von denen eines bei längerem Liegen an der Luft abgegeben wird. Thomsen führt den thermochemischen Nachweis, daß die beiden analytisch unterschiedenen Kristallhydrate tatsächlich verschiedene chemische Individuen darstellen, indem er die Lösungswärme

des Hydrats mit 4 Mol Wasser zu —5830 cal, diejenige des Hydrats mit 3 Mol Wasser zu —3550 cal bestimmt. Die Aufnahme der vierten Molekel Wasser ist also mit einer Wärmeentwicklung von 2280 cal verbunden.[280])

Die Leitfähigkeit einer annähernd normalen Lösung der Säure $HAuCl_4$ beträgt nach Kohlrausch[281]) $\varkappa_{18} = 0{,}41 \frac{1}{\Omega cm}$, das Äquivalentleitvermögen daher $\Lambda_{18} = 410$, während für eine 1n Salzsäurelösung $\Lambda = 301$ ist.[282]) In 0,01 n $HAuCl_4$-Lösung beträgt Λ_{18} sogar 560, während für 0,01 n Salzsäure $\Lambda_{18} = 370$ ist. Kohlrausch schließt daraus, daß das Goldchlorid in diesen Lösungen stark hydrolysiert ist. Der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens der normalen Lösung ist 0,016 in Übereinstimmung mit demjenigen andrer einbasischer Säuren.

Salze des Goldchloridchlorwasserstoffs. Von der komplexen Säure $HAuCl_4$ leiten sich eine große Zahl wohldefinierter Salze ab. An der Lösung des Kaliumsalzes wies Hittorf zuerst nach, daß das Gold im Anion enthalten ist.[283]) Zugleich ergab aber der Hittorfsche Versuch zur Bestimmung der Überführungszahl dieses Anions, daß das Goldchloridchlorkalium in der von ihm untersuchten ca. 0,4-normalen Lösung, und in noch stärkerem Grade in der 0,07-normalen Lösung in Goldchlorid und Chlorkalium dissoziiert ist.

Während nämlich vor der Elektrolyse auf je 1 g-Ion Kalium, die die Lösung enthält, 1 g-Atom Gold in Form von $AuCl_4'$-Ionen vorhanden sind, muß sie nach der Elektrolyse mehr Gold im Verhältnis zum Kalium enthalten: Angenommen nämlich, die Lösung hielte vor der Elektrolyse pro Volum

a g-Ionen $AuCl_4'$
und a „ „ $K^{\cdot}$,

so enthält sie an der Kathode nach der Abscheidung von 1 Äquivalent = $^1/_3$ Au, wenn die Überführungszahl der $AuCl_4'$-Anionen n ist, a + 1 — n g-Ionen $K^{\cdot}$ und a — n — $^1/_3$ Au oder einschließlich des abgeschiedenen Quantums a — n Au. Dem Quantum (a + 1 — n) $K^{\cdot}$ würden aber im Zustand ursprünglicher Lösung (a + 1 — n) Au entsprochen haben. Es sind also nach der Elektrolyse und Abscheidung von $^1/_3$ Au gerade 1 Au weniger in der Kathodenlösung vorhanden, als dem vorhandenen Kaliumgehalt im ursprünglichen Zustand der Lösung äquivalent wäre. Diese Differenz von K — Au = 1 Atom für je $^1/_3$ Au, das kathodisch abgeschieden ist, beträgt nun in Wirklichkeit weniger als hier berechnet, z. B. in der stärkeren von Hittorf untersuchten ca. 0,43-normalen Lösung auf 0,1976 g abgeschiedenes Gold nur 0,5427 g statt 0,59246 g, und in der schwächeren Lösung auf 0,1235 g abgeschiedenes Gold 0,2838 g statt 0,37432 g. Es folgt daraus, daß weniger Gold in Gestalt von Anionen von der Kathode fortgeführt ist, also noch andre Anionen, d. h. Cl'-Ionen sich an der Elektrolyse beteiligt haben müssen. Den Grad des Zerfalls der $AuCl_4'$-Ionen hieraus abzuleiten ist schwierig, da ja bei der Elektrolyse jedenfalls Cl'-Ionen gebildet werden.

In festem Zustand kennt man zwei Kristallhydrate des Kaliumgoldchlorids: Aus konzentrierter HCl-reicher Lösung scheidet sich gemäß der verringerten aktiven Masse des Wassers das Halbhydrat, $2KAuCl_4 \cdot H_2O$[284]), in Form kleiner, hellgelber, sechsseitiger, monoklinischer Nadeln aus. Die Kristalle sind luftbeständig und verlieren ihr Wasser bei 100°. Das Dihydrat $KAuCl_4 \cdot 2H_2O$[285]), hellgelbe, durchsichtige, rhombische Tafeln, wird erhalten durch Abdampfen

und Abkühlen oder freiwillige Verdunstung von schwach saurer mit Chlorkalium versetzter Goldchloridlösung.

Die Kristalle verwittern schon an der Luft und gehen bei 100° unter vollständiger Abgabe ihres Wassers in ein zitronengelbes Pulver über. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Salz und geht in Goldchlorürchlorkalium $KAuCl_2$ über.

Angeblich wasserfreies $KAuCl_4$ stellte Lainer[286]) dar durch Versetzen einer ganz konzentrierten sauren Goldchloridlösung mit konzentrierter Chlorkaliumlösung und Verdunsten der Lösung über Kalk und Schwefelsäure. Kristallographische Messungen[287]) an diesem Salz ergaben allerdings vollkommne Übereinstimmung mit dem Hydrat $2KAuCl_4 \cdot H_2O$.

Das Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Auf ähnliche Weise ist auch ein Natriumsalz darstellbar, das nach Analysen von Berzelius und Johnston, Thomson, Figuier, Marignac und Weber[288]) die Zusammensetzung $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$ hat. Das in großen rhombischen Säulen oder Tafeln kristallisierende Salz ist luftbeständig und verliert sein Wasser erst bei wesentlich höherer Temperatur als das Kaliumsalz, und zwar unter gleichzeitigem Verlust von Chlor. Von dem Kaliumsalz unterscheidet es sich ferner durch seine Löslichkeit in Äther, aus dessen Lösung es ebenfalls mit 2 Mol Wasser wieder auskristallisiert.[289])

Auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz, $2KAuCl_4 \cdot H_2O$, wird aus stark sauren Lösungen mit Salmiak ein Ammoniumgoldchlorid[290]), nämlich $4NH_4AuCl_4 \cdot 5H_2O$ in hellgelben, monoklinen Täfelchen erhalten. Wie das Kaliumsalz $KAuCl_4 \cdot 2H_2O$ wird ein Ammoniumsalz, $2NH_4AuCl_4 \cdot 5H_2O$[291]), aus schwach saurer oder neutraler Goldchloridlösung gewonnen. Das letztere kristallisiert in großen, hellgelben Tafeln, die bei geringer Temperaturerhöhung verwittern. Bei 100° verlieren beide Salze alles Wasser, bei höherer Temperatur neben Salmiak auch etwas Goldchlorid.*)

Das analoge Lithiumsalz, $LiAuCl_4 \cdot 4H_2O$, ist in Äther schwer löslich.[292])

Das Rubidiumsalz, $RbAuCl_4$, unterscheidet sich vom Kaliumsalz durch eine wesentlich geringere Löslichkeit in Alkohol[293]), kristallisiert aber aus der Alkohollösung ebenso wie dieses wasserfrei.

Von Cäsiumsalzen[294]) wurde ein anhydrisches und eines von der Zusammensetzung $2CsAuCl_4 \cdot H_2O$ dargestellt.

Durch Verdunstung der gemischten Lösungen wurden ferner dargestellt:

Ein Calciumsalz $Ca(AuCl_4)_2 6H_2O$[295]),
ein Strontiumsalz $Sr(AuCl_4)_2 6H_2O$[295]),
ein Bariumsalz $Ba(AuCl_4)_2$?[295]),
ein Magnesiumsalz $Mg(AuCl_4)_2 12H_2O$[295]),
ein Zinksalz $Zn(AuCl_4)_2 12H_2O$[295]),
ein Mangansalz $Mn(AuCl_4)_2 12H_2O$[295]),

ferner isomorphe Magnesium-, Zink-, Mangan-, Nickel- und Cobaltsalze von der Zusammensetzung $M(AuCl_4)_2 8H_2O$[296]) in triklinen Tafeln kristallisierend. Ebenfalls als Salze der Goldchloridchlorwasserstoffsäure sind die Verbindungen des Goldchlorids mit den komplexen Luteocobalt- und Xanthocobaltchloriden anzusehen[297]):

*) Beim Lösen des gelben Salzes in Königswasser bilden sich rotgelb bis blutrot gefärbte Lösungen, aus denen rotgefärbte Salze auskristallisierbar sind, deren Natur aber nicht festgestellt ist.

Luteocobaltgoldchlorid, $Co(6NH_3)Cl_3 \cdot AuCl_3 = Co(6NH_3)Cl_2AuCl_4$, wird aus der Lösung des Luteocobaltchlorids durch Goldchlorid in schwer löslichen, kleinen gelben Körnern gefällt.

Xanthocobaltchloridgoldchlorid, $CoNO_2(5NH_3)ClAuCl_4 \cdot H_2O$, entsteht durch Verdunstung der gemischten Lösungen in schön braungelben, irisierenden Prismen.

In allen genannten Fällen beruhte die Darstellung der Salze auf einer Mischung der Goldchloridlösungen mit andern Chloriden. Komplizierter werden die Verhältnisse, wenn man die Goldchloridlösungen mit Lösungen mischt, die andre Anionen als Cl' enthalten. Ein solcher Fall liegt vor bei den Versuchen, das Silbersalz der Säure darzustellen. Da das Chlorsilber schwer löslich ist, ist man hier genötigt, fremde Anionen einzuführen, z. B. NO_3'-Ionen oder CO_3''-Ionen. In beiden Fällen darf man annehmen, daß primär sich auch hier ein Silbersalz $AgAuCl_4$ bildet. Tatsächlich beobachtete E. Wohlwill[298]) bei tropfenweisem Zusatz von Silbernitrat zu einer konzentrierten Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff, daß bei jedem Tropfen ein gelber Niederschlag entstand, der sich in ruhiger Flüssigkeit eine Zeitlang unverändert erhielt. Herrmann[299]) erhielt durch Versetzen einer überschüssigen Goldchloridlösung mit Silbernitrat und wiederholtes Abdampfen mit konzentrierter Salpetersäure ein orangerotes Kristallpulver, das durch Wasser langsam, durch Salzsäure schnell in Goldchlorid und Chlorsilber zersetzt wurde. Doch ist es keinem der bisherigen Beobachter, Schottländer[300]), E. Wohlwill, Herrmann, F. W. Schmidt[301]) und Lengfeld[302]) gelungen, analytisch die Existenz eines Silbersalzes nachzuweisen. Es zersetzt sich in Berührung mit der Lösung sofort, und das Produkt ist stets ein Gemenge von Goldoxyd und Chlorsilber, und zwar ergeben sämtliche Analysen dieses Gemenges ein Verhältnis von 1 Au : 4 Ag. Infolge der wenn auch geringen Dissoziation des $AuCl_4'$-Ions wird also alles Chlor in Form von Chlorsilber ausgefällt, und die Goldnitratlösung wird hydrolysiert.

Erwähnt seien hier noch die Verbindungen des Goldchlorids mit den Chloriden des Phosphors[303]), deren Existenz charakteristisch für die mangelnde Elektrolytnatur des $AuCl_3$ ist.*) Entsprechende Verbindungen waren auch beim Goldchlorür erwähnt (s. S. 790).

Das Goldchloridphosphorpentachlorid, $AuCl_3 \cdot PCl_5$, entsteht aus dem Goldchlorürphosphortrichlorid durch Chloraddition oder aus Goldchlorür durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, in Phosphortrichlorid gelöst, bei 120—130⁰ im geschlossenen Rohr. Die entstehende, in Phosphortrichlorid unlösliche Verbindung bildet zitronengelbe, mikroskopische Nadeln.

Von ähnlicher Konstitution mögen auch die von Pickard und Kenyon[304]) beschriebenen Verbindungen sein, Verbindungen von dem Typus $2R_3PO \cdot HAuCl_4$, wo R organische Radikale bedeutet, wie CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_6H_5, C_7H_7.

Ebenso addiert das Goldchlorid Schwefeltetrachlorid[305]) unter Bildung einer dunkelroten Flüssigkeit, die zu feinen, gelben Nadeln von der

*) Es ist im Sinne der Abeggschen Theorie der Valenz (Ztschr. anorg. Chem. **39**, 352) anzunehmen, daß die Bindung der Molekeln in diesen Verbindungen durch die verfügbaren negativen Valenzen des Phosphors und die positiven Kontravalenzen des Chlors bewerkstelligt wird. Es würde also, wenn diese Verbindungen überhaupt ionisierten, das Gold jedenfalls als Kation fungieren.

Zusammensetzung $AuCl_3 \cdot SCl_4$ kristallisiert. Die Kristalle zersetzen sich leicht an feuchter Luft. Auch Selenchlorid, Siliciumtetrachlorid, Antimonpentachlorid, Zinnchlorid, Titanchlorid vereinigen sich mit Goldchlorid. Ferner soll durch Einwirkung von Nitrosylchlorid NOCl [306]) auf fein verteiltes Gold im zugeschmolzenen Rohr bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° eine Verbindung $AuCl_3 \cdot NOCl$ entstehen.

Goldbromid $AuBr_3$.

Eine wäßrige Lösung des sogenannten neutralen Goldbromids, von der wir schon auf Grund der thermochemischen Eigenschaften (s. S. 807) annehmen können, daß sie das Gold ebenfalls in Form komplexer Anionen enthält, wird durch Zersetzung des nach Thomsens Methode gewonnenen Golddibromids mit lauwarmem Wasser erhalten.[307]) Um festes Bromid zu gewinnen, zersetzt man das Dibromid, statt mit Wasser, mit Äther unter Abkühlung und läßt die konzentrierte ätherische Lösung bei —20° verdunsten, den Rest über Kalk eintrocknen und bei 70° vollständig trocknen.

Auch Brom in wäßriger Lösung[308]), sowie bromentwickelnde Lösungen, wie die ätherischen Lösungen der Perbromide[309]), wie Cobalttribromid, Mangantetrabromid, Ferribromid, wirken auf Gold unter Bildung von Goldtribromid.

Die wäßrige Lösung ist dunkelscharlachrot gefärbt, von der gleichen Farbe sind auch die aus ihr erhaltenen Kristalle. Das reine, aus der ätherischen Lösung gewonnene Goldbromid bildet ein dunkelbraunes Pulver.

Die Dissoziation des Goldbromids ist noch weniger genau erforscht als diejenige des Goldchlorids. Nach F. W. Schmidt[310]) geht sie bei 160° vollständig bis zum Goldbromür, bei 165° beginnt die weitere Zersetzung des letzteren, doch fehlt zur Definition der Verhältnisse die Kenntnis der Br-Dissoziationsdrucke in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

Goldbromidbromwasserstoff. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Lösung des neutralen Bromids, sowie bei der Auflösung des Goldes in Bromwasser und bromentwickelnden Lösungen in Gegenwart von Bromwasserstoff erhält man eine Lösung der komplexen Goldbromidbromwasserstoffsäure $HAuBr_4$. Auch durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Lösungen des Goldchlorids bildet sich Goldbromidbromwasserstoff, wie die Wärmetönung beim Vermischen solcher Lösungen beweist und durch eine Beobachtung von Wilson[311]) bestätigt wird. Wilson fand, daß Bromwasserstoff mit Goldchlorid eine dunkelrote Lösung gibt, aus der sich Salzsäure abdestillieren und Goldbromid mit Äther ausziehen läßt.

Beim Verdunsten der konzentrierten Lösung kristallisieren dunkelzinnoberrote, spröde, luftbeständige Kristalle aus, die, bei 20° getrocknet, die Zusammensetzung $HAuBr_4 \cdot 5H_2O$ zeigen.[312]) Nach einer andern Angabe hat die Säure die Zusammensetzung $HAuBr_4 \cdot 6H_2O$.[313]) Sie schmilzt bei 27° in ihrem Kristallwasser. Bei Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure beginnt die Verbindung bei 155° sich zu zersetzen in Goldbromür und Brom.[314])

Das Kaliumsalz der Säure $KAuBr_4$ bildet sich[315]), wenn man Gold unter Zusatz der äquivalenten Menge Bromkalium mit Brom behandelt, die Lösung verdampft und das Salz umkristallisiert. Die schön purpurrot gefärbten Kristalle gehören dem monoklinen[316]), nicht, wie Bonsdorff[317]) angibt, dem rhombischen System an. Über Phosphorpentoxyd getrocknet, sind

sie wasserfrei, nehmen aber bei längerem Liegen an der Luft 2 Mol Wasser auf.[318] Der H_2O-Partialdruck des Dihydrats muß also unter dem der gewöhnlichen Atmosphäre liegen. In Wasser löst sich von dem Salz

bei 15° 1 Teil in 5,12 Teilen,
„ 40° 1 „ „ 1,56 „
„ 67° 1 „ „ 0,48 „

Bromkaliumzusatz vermindert die Löslichkeit, jedenfalls wegen der gleichen $K^{\cdot}$-Ionen, erheblich.

Von sonstigen Salzen des Goldbromidbromwasserstoffs sind dargestellt ein Natriumsalz, $NaAuBr_4 \cdot 2H_2O$[319], ferner ein Barium-[319], Magnesium-[320], Zink-[319] und Mangansalz.[319]

Es existieren ferner auch den Goldchloridphosphorchloridverbindungen analoge Bromphosphorverbindungen, deren Bildungsweise auch derjenigen der Chlorverbindungen entspricht.[321]

Goldjodid. Durch direkte Vereinigung von Jod und Gold entsteht nicht Goldjodid, sondern das Jodür. Auch beim Versetzen einer Goldchloridlösung mit Jodkalium scheidet sich sofort ein Teil des Jods ab, und man erhält Jodür. Zur Darstellung des Jodids fügt man allmählich neutrale Goldchloridlösung zu wäßriger Jodkaliumlösung.[322] Es entstehen dabei zunächst komplexe AuJ_4-Ionen. Ist auf diese Weise alles in der Lösung vorhandene Jod in AuJ_4'-Ionen übergeführt, so scheidet sich bei weiterem Goldchloridzusatz Goldjodid ab:

$$3AuJ_4' + Au^{\cdots} = 4AuJ_3.$$

Daß bei dem umgekehrten Verfahren, d. h. beim Zufügen von Jodkalium zu Goldchloridlösung, Jodür entsteht, liegt offenbar an der schnellen Einwirkung der in diesem Fall im Überschuß vorhandenen $Au^{\cdots}$-Ionen auf die J'-Ionen: $Au^{\cdots} + 2J' = Au^{\cdot} + J_2$.

Das Goldjodid ist eine dunkelgrüne, in Wasser schwer lösliche Substanz. Beim Trocknen verliert sie Jod und geht in Goldjodür über. Die Verbindung ist auch bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig stabil und ihre Lösungen sind nur dann existenzfähig, wenn die oxydierend wirkenden Ionen $Au^{\cdots}$ durch weitgehende Komplexbildung zu AuJ_4' nur noch in minimaler Konzentration vorhanden sind.

Eine Lösung von Goldjodidjodwasserstoff entsteht beim Behandeln von Goldjodür mit Jodwasserstoff, ferner bei der Einwirkung jodhaltiger Jodwasserstoffsäure auf fein verteiltes Gold, sowie beim Auflösen von Goldjodid in Jodwasserstoffsäure. Aus der Lösung kristallisiert die Säure in kleinen, schwarzen Säulen.

Goldjodidjodkalium, $KAuJ_4$, wird durch Kristallisation einer Lösung von 4 Äq. Jodkalium und 1 Äq. Goldchlorid in Form langer, dünner, schwarzer Säulen erhalten. Sie verlieren schon bei 66° Jod[323], bei stärkerem Erhitzen tritt vollständige Zersetzung unter Ausscheidung von kristallinischem Gold ein. Das Salz ist in Wasser nur unter Zersetzung löslich, indem infolge der teilweisen Dissoziation des AuJ_4'-Ions sich Goldjodid ausscheidet und zerfällt.

Durch Zufügung von J'-Ionen kann man die Dissoziation des Komplexes so weit zurückdrängen, daß keine Zersetzung mehr eintritt.

Von Johnston wurden ferner dargestellt Natriumgoldjodid, $NaAuJ_4$, in stark glänzenden vierseitigen Säulen;

ein Ammoniumgoldjodid, NH_4AuJ_4, in schwarzen, stark glänzenden vierseitigen Säulen;

ein Strontiumsalz (nur in Lösung);

ein Barium- sowie ein Ferrosalz.

Goldcyanid. Goldcyanid entsteht, wenn man das komplexe Goldcyanidcyankalium mit einer starken Säure, am besten Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt. Infolge der geringen Dissoziation der Cyanwasserstoffsäure finden die $AuCy_3$-Molekeln in dieser sauren Lösung nicht genügend Cyanionen zur Bildung von komplexen $AuCy_4$-Ionen, vielmehr zerfallen die in der Lösung des Kaliumsalzes bereits vorhandenen $AuCy_4'$-Ionen, indem das Gleichgewicht der Reaktion $AuCy_4' \rightleftarrows AuCy_3 + Cy'$ durch Beseitigung der freien Cy'-Ionen unter Bildung von undissoziiertem Cyanwasserstoff gestört wird. Voraussichtlich bilden sich aber dabei sauerstoffhaltende Komplexe, etwa ähnlich wie in der Lösung des neutralen Goldchlorids, denn das gebildete Goldcyanid bleibt zunächst gelöst und scheidet sich erst beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in Form großer, farbloser Blätter von der Zusammensetzung $Au(CN)_3 \cdot 3H_2O$ oder auch $2AuCN_3 \cdot 3H_2O$ aus. Die Kristalle schmelzen bei 50° und zersetzen sich bei höherer Temperatur.[324])

Das Cyanid löst sich in Wasser, Alkohol und Äther, zersetzt sich aber beim Verdampfen dieser Lösungen.

Während nach dem soeben Gesagten eine Goldcyanidcyanwasserstoffsäure nicht darstellbar ist*), ist das Kaliumsalz dieser Säure, $2KAuCy_4 \cdot 3H_2O$[325]), ein recht beständiges Salz. Es kristallisiert aus einer Lösung, die man durch allmähliches Zusetzen von Goldchlorid zu Cyankaliumlösungen erhält, in farblosen Tafeln. Das Salz löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Erst bei 200° verliert es alles Wasser und darüber einen Teil des Cyans unter Bildung von Goldcyanürcyankalium $KAuCy_2$.

Das Ammoniumsalz, $NH_4AuCy_4 \cdot H_2O$, erhält man durch Auflösen von Goldhydroxyd in Cyanammonium, und Eindampfen der Lösung. Es kristallisiert in großen Tafeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Äther. Bei 100° verliert es sein Wasser, bei höherer Temperatur zersetzt es sich.

An sonstigen Salzen sind bekannt das Silbersalz, das durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat als gelblicher, lichtempfindlicher Niederschlag erhalten wird, der in Salpetersäure schwer, in Ammoniak leicht löslich ist; ferner das Kobaltosalz $[Au(CN)_4]_2Co \cdot 9H_2O$.

Ein Quecksilbersalz ist in reinem Zustand nicht dargestellt. Dagegen erhielt F. W. Schmidt[326]) beim Vermischen heiß gesättigter Lösungen von 1 Teil Goldchlorid und 3 Teilen Quecksilbercyanid ein hellgelbes Pulver von der Zusammensetzung: $2Au(CN)_3 \cdot 15AuCN \cdot 5HgCl_2$, die aber schwerlich als Individuum gelten kann.

Im Filtrat findet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $Au(CN)_3 \cdot 2HgCl_2$. Bei andern Mischungsverhältnissen erhielt Schmidt noch eine Reihe von goldcyanür-, cyanid-, chlorid- und quecksilberchloridhaltenden Verbindungen, über deren Natur sich aber aus der quantitativen Zusammensetzung keine eindeutigen Schlüsse ziehen lassen.

---

*) Lindbom (B. 1877, 1725) erwähnt, daß nach Gmelin Himlys Cyanid $AuCy_3 \cdot 3H_2O$ Goldcyanidcyanwasserstoff enthält.

Außerdem ist eine Reihe von Verbindungen von Lindbom[327]) dargestellt, in denen 2CN-Radikale des $Au(CN)_4$-Komplexes durch die Halogene Chlor, Brom oder Jod ersetzt sind. Sie entstehen durch Einwirkung der freien Halogene auf die Salze der Goldcyanürcyanwasserstoffsäure. Auf diese Weise sind Salze der folgenden Zusammensetzung dargestellt:

$AuCy_2J_2K \cdot H_2O$; $AuCy_2Br_2K \cdot 3H_2O$; $AuCy_2Cl_2K \cdot H_2O$.
$[AuCy_2J_2]_2Ba$; $[AuCy_2Br_2]_2Ba \cdot 10H_2O$; $[AuCy_2Cl_2]_2Ba \cdot 8H_2O$.
$[AuCy_2J_2]_2Sr \cdot 10H_2O$; $[AuCy_2Br_2]_2Sr \cdot 7$—$10H_2O$; $[AuCy_2Cl_2]_2Sr \cdot 8H_2O$.
$[AuCy_2J_2]_2Ca \cdot 10H_2O$; $[AuCy_2Br_2]_2Ca \cdot 10H_2O$.

Ferner:

$[AuCy_2Br_2]_2Cd \cdot 6H_2O$; $[AuCy_2Br_2]_2Zn \cdot 8H_2O$; $[AuCy_2Cl_2]_2Zn \cdot 7H_2O$.
$[AuCy_2J_2]_2Co \cdot 10H_2O$; $[AuCy_2Br_2]_2 \cdot 9H_2O$.

Das **Goldrhodanid** ist nur in Form einiger komplexer Verbindungen bekannt. Goldrhodanidrhodankalium $KAu(CNS)_4$ entsteht durch Vermischen einer mit Kaliumcarbonat neutralisierten Goldchloridlösung mit überschüssigem Rhodankalium. In Berührung mit reinem Wasser zersetzt sich das Salz, in Alkohol und Äther ist es ohne Zersetzung löslich.[328])

Aus konzentrierter Goldchloridchlornatriumlösung erhielt Kern[329]) durch Versetzen mit Rhodanammoniumlösung das Natriumsalz $Au(CNS)_4Na$ als hellorangeroten Niederschlag.

Goldhydroxyd und **Goldoxyd.** Zur Darstellung von Goldhydroxyd sind die folgenden Methoden vorgeschlagen, die aber alle zunächst kein reines Hydroxyd ergeben aus Gründen, die bereits im voraufgegangenen erörtert sind.

1. Man sättigt Goldchloridlösung mit Soda und kocht.[330])

2. Man versetzt Goldchloridlösung mit überschüssiger Kalilauge.[330]) Mit Chlorbarium wird aus dieser Lösung ein Goldoxydbarium $(AuO_2)_2Ba$ gefällt, und diese Verbindung wird durch Salpetersäure zersetzt. Das Produkt ist stets bariumhaltig.

3. Dieselbe Verunreinigung enthält auch das direkt mit Baryt aus Goldchloridlösung dargestellte Goldoxydhydrat.[331]) Pelletier[332]) schlug deshalb statt Baryt die Verwendung von

4. Magnesia usta vor, die sich leichter mit Salpetersäure ausziehen läßt als Baryt.[333])

5. Man läßt eine Lösung von Goldoxydkali erstarren.[334]) Dabei zerfällt die komplexe Verbindung. Wie Schottländer[335]) nachwies, hält das auf diese Weise dargestellte Hydroxyd noch 3,65 Proz. Chlorkalium.

6. Man zersetzt eine Lösung von Goldoxydnatron mit Natriumsulfat und wäscht das entstandene Hydroxyd mit Salpetersäure.[336]) Krüß[337]) fand auch in diesem Präparat 2,4 Proz. Chlornatrium.

Ganz reines Goldhydroxyd erhielt dagegen Krüß[337]), indem er statt Magnesia usta Magnesia alba (Carbonat) verwandte, und das Produkt wiederholt mit einer Mischung von $^1/_2$ Liter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 1 Liter Wasser behandelte, wobei sich bis auf etwa 5 Proz. alles Goldhydroxyd wieder auflöste.

Es ist nicht nötig, wie Krüß es tut, anzunehmen, daß die Magnesia dem Niederschlag nur mechanisch beigemengt ist. Vielmehr ist es, wie bereits erwähnt, wahrscheinlich, daß alle die nach den genannten Methoden dargestellten Hydroxydfällungen Beimengungen schwer löslicher komplexer Salze von den Typus $AuCl_3OM^{II}$, wo M^{II} ein zweiwertiges Metall bedeutet oder

auch vielleicht AuOCl enthalten. Je feiner verteilt der Goldhydroxydniederschlag ist, um so leichter wird er von Säuren angegriffen, um so mehr wird auch von den Beimengungen solcher komplexer Salze durch Säuren zersetzt. So gelang es Krüß nur unter gleichzeitiger Auflösung der Hauptmenge des Oxyds einen kleinen Rest rein darzustellen.

Eine Reihe von andern Darstellungsweisen für Goldhydroxyd gibt Schottländer an. Sie beruhen alle auf der Hydrolyse von schwefelsauren Salzen des Goldes.

So zersetzt sich das von Schottländer durch Behandlung von fein verteiltem Gold mit Braunstein und konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Sulfat, ebenso das von demselben Autor dargestellte sogenannte saure Aurylsulfat $AuOHSO_4$, sowie das komplexe Goldnitrat $HAu(NO_3)_4$ mit Wasser. Diese Produkte halten meist eine Spur von Säure.

Das reine Goldhydroxyd ist ein dem Eisenhydroxyd ähnlicher Stoff von ockerbrauner Farbe, tritt aber, je nach der Darstellungsweise, d. h. wohl nach Wassergehalt und Grad der Reinheit, in verschiedenen Färbungen, bald zeisiggelb (nach Frémys oder Figuiers Methode dargestellt), bald olivengrün (bei Zersetzung von Goldoxydkali), bald dunkelgelb auf.

Der Wassergehalt des von Krüß dargestellten Produkts betrug, nachdem es einige Wochen über Phosphorpentoxyd gelegen hatte, 3,81 Proz., während sich für AuOOH 3,92 Proz. berechnet. Auch Schottländer kommt auf Grund seiner Analysen zu dem Resultat, daß das reine Goldhydroxyd die Zusammensetzung AuOOH besitzt. Erhitzt man es einige Tage auf 140—150°, so gibt es alles Wasser ab und geht in Aurioxyd Au_2O_3 über, welches bei wenig höherer Temperatur bereits Sauerstoff verliert und zwischen 155 und 165° in Goldmonoxyd AuO übergeht.[338])

Das Goldhydroxyd ist, entgegen früheren Angaben, nach Krüß in Salpetersäure ziemlich leicht löslich. In kohlensauren Alkalien, sowie in Ammoniak löst es sich nicht[339]), in Kalilauge beim Erhitzen. In Salzsäure ist es leicht löslich, in andern Säuren nur unter Bedingungen, unter denen die Hydrolyse zurücktritt, d. h. bei erheblicher Konzentration derselben.

Auch in Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorbarium soll sich das Goldhydroxyd beim Kochen auflösen.[340]) Eine derartige Lösung wäre durch die Annahme von komplexen Anionen wie AuO(OH)Cl', die den $AuCl_4'$-Ionen völlig analog wären, zu erklären. Doch sind diese Lösungen nicht näher untersucht.

Im übrigen verhält sich das Goldhydroxyd vielfach wie eine Säure mit dem Anion AuO_2'. Dieses Anion ist z. B. in der Lösung des Hydroxyds in Kalilauge enthalten, aus der sich beim Abdampfen im Vakuum kleine schwach gelbe Nadeln absetzen von der Zusammensetzung $KAuO_2 \cdot 3H_2O$.[341]) Die wäßrige Lösung dieses Salzes reagiert stark alkalisch, die Hydrolyse verrät also, daß $HAuO_2$ eine sehr schwache Säure ist. Durch Zufügung von H·-Ionen kann man demnach auch die Säure AuO_2H wieder abscheiden.

Die Calcium-, Barium- und Magnesiumsalze dieser Säure sind schwer löslich in Wasser.[342]) Das Bariumsalz wurde von Weigand, mit 5 Mol H_2O, aus der wäßrigen Lösung erhalten. Unter der Einwirkung von Säuren setzen sich diese Salze in das noch weniger lösliche Goldhydroxyd und die Salze der betreffenden Säure um. Sie lösen sich teilweise in einem Überschuß des zur Darstellung benutzten Salzes wieder auf, z. B. das Calciumsalz

$(AuO_2)_2Ca$ in Chlorcalcium. Vielleicht hat man in solcher Lösung komplexe Kationen, etwa $(AuO_2)_2CaCa^{\cdot}$, anzunehmen.

Eine eigenartige Verbindung, deren Besprechung vielleicht hier am Platze ist, hat Schottländer dargestellt. Er versetzte eine wäßrige Lösung von neutralem Goldchlorid mit einer Lösung von reinem Manganacetat im Überschuß. Dabei erhielt er eine Verbindung, welche sich als zusammengesetzt aus einem Manganoxyd und Goldoxyd erwies. Die Verbindung nimmt an der Luft Sauerstoff auf und ist dann in Salzsäure unter Chlorentwicklung löslich. Die nähere Untersuchung ergab aber, daß man es in dieser Verbindung wahrscheinlich nur mit einem sehr innigen Gemenge (etwa in der Art des Cassiusschen Purpurs) von Gold und höheren Manganoxyden zu tun hat. Das Gold verdankt seine Entstehung bei dieser Reaktion jedenfalls einer Reduktion der $Au^{\cdots}$-Ionen durch die $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen, die dabei in ein höheres Manganoxyd übergehen.

Goldtrisulfid, Au_2S_3. Das dem Goldtrioxyd entsprechende Goldtrisulfid, Au_2S_3, ist nur schwierig rein darzustellen, da es in Berührung mit Wasser sich sofort zersetzt. Der einzige Weg zu seiner Darstellung ist von Antony und Lucchesi[343]) angegeben. Sie behandeln trocknes Goldchloridchlorlithium, $LiAuCl_4 \cdot 2H_2O$, bei -10^0 mit Schwefelwasserstoff. Dabei entweicht Salzsäure und aus dem Rückstand kann durch Herauslösen des Chlorlithiums mit Alkohol reines Goldsulfid gewonnen und bei 70^0 im Stickstoffstrom getrocknet werden. Bei Verwendung des Kaliumsalzes statt des Lithiumsalzes würde man nur ein Gemenge von Goldsulfid mit Chlorkalium erhalten, aus dem sich das Chlorkalium nicht herauslösen läßt.

Goldsulfid ist ein amorphes schwarzes Pulver. Es zersetzt sich erst bei $200-205^0$ vollständig in Gold und Schwefel. Mit Wasser zersetzt es sich dagegen momentan, und bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wäßrige Goldchloridlösungen erhält man daher auch niemals Goldsulfid, sondern entweder metallisches Gold oder $Au^{\cdot}$-Ionen oder $Au^{\cdots}$-Ionen. Offenbar sind $Au^{\cdots}$-Ionen und S''-Ionen auch nicht in den geringsten Mengen nebeneinander beständig; jenes gehört zu den denkbar schwächsten Kationen, dieses zu den schwächsten Anionen. Beide reagieren miteinander, indem das schwache Kation positive Ladung abgibt und S''-Ionen in eine höhere positive Valenzstufe (Sulfat) erhebt (s. auch Nachtrag S. 852):

$$8Au^{\cdots} + 3S'' + 12H_2O = 3SO_4'' + 24H^{\cdot} + 8Au$$
$$\text{oder } 4Au^{\cdots} + S'' + 4H_2O = 4Au^{\cdot} + SO_4'' + 8H^{\cdot}$$
$$\text{oder } 8Au^{\cdots} + S'' + 4H_2O = 8Au^{\cdot\cdot} + SO_4'' + 8H^{\cdot}.$$

Derartige Reaktionen treten scheinbar bei den minimalsten Konzentrationen an $Au^{\cdots}$- und S''-Ionen bereits ein. Infolgedessen sind auch Lösungen komplexer Goldsulfide nicht bekannt.

Dagegen existiert eine Reihe von Verbindungen des Goldsulfids mit den Sulfiden der Grundstoffe von sehr schwach positivem, teilweise schon vorwiegend negativem Charakter, wie Arsen, Tellur, Molybdän und Kohlenstoff.[344]) Diese Verbindungen sind aber vermutlich nicht als komplexe Verbindungen eines Neutralteils Goldsulfid anzunehmen. Vielmehr ist z. B. in der Verbindung $Au_2S_3S_2Te$, einer in Wasser mit tief gelbbrauner Farbe löslichen Verbindung, sofern sie überhaupt ionisiert ist, wohl das Gold das Kation und nicht das Tellur mit seinem wesentlich negativeren Charakter. Die Verbindung ist also als ein Aurisalz eines komplexen Tellursulfidschwefel-

wasserstoffs anzusehen. Das gleiche gilt auch von den folgenden, etwas komplizierter zusammengesetzten Arsenverbindungen:

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $3As_2S_3 \cdot 2Au_2S_3$ entsteht durch Fällen von Goldchloridlösung mit einer Lösung von Natriumarsensulfid als gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver bildet.

Ebenso wird durch Versetzen einer Goldchloridlösung mit einer Lösung von sulfarsensaurem Natrium eine wasserlösliche Verbindung von der Zusammensetzung $2Au_2S_3 \cdot 3As_2S_5$ gewonnen. Auch diese Darstellungsmethoden sprechen für die genannte Auffassungsweise.

Ebenfalls wasserlöslich ist die Verbindung $3MoS_3 \cdot Au_2S_3$, desgleichen die analoge Wolframverbindung $3WoS_3 \cdot Au_2S_3$.

Dargestellt ist ferner eine Verbindung des Molybdäntetrasulfids mit Goldsulfid, $3MoS_4 \cdot Au_2S_3$, ein schwer löslicher, dunkelbrauner, im trocknen Zustand gelber Körper, und schließlich eine Doppelverbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Goldsulfid: $3CS_2 \cdot Au_2S_3$.

Aus der Wasserlöslichkeit einzelner Verbindungen dieser Klasse, im Gegensatz zu der Zersetzlichkeit des Goldsulfids selbst, können wir schließen, daß dieselben äußerst wenig dissoziiert sind, oder jedenfalls sehr wenig S''-Ionen enthalten.

Selengold ist dargestellt durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Goldchloridlösungen bei Ausschluß des Lichtes.[345]) Es ist ein schwarzer, amorpher Stoff vom spezifischen Gewicht 4,65 bei 22°. Beim Erhitzen verflüchtigt sich Selen. Es löst sich in Schwefelalkalien und in Königswasser. Salpetersäure löst nur Selen. Im übrigen verhalten sich die in der Natur vielfach vorkommenden Selen-, ebenso wie Tellurverbindungen mehr wie Legierungen. **Tellurverbindungen** des Goldes sind künstlich bisher nicht dargestellt. Tellur fällt aus Goldchloridlösungen Gold metallisch aus.[346])

Goldstickstoffverbindungen. Ein besonderes Interesse gebührt den Goldstickstoffverbindungen, insofern es längst bekannte, in ihrer Konstitution aber erst in jüngster Zeit aufgeklärte Verbindungen sind. Charakteristisch für sie ist ihre Explosionsfähigkeit, und man hat daher auch alles das, was man heute für eine Reihe verschiedener Goldstickstoffverbindungen ansieht, früher mit dem gemeinsamen Namen Knallgold bezeichnet.

„Knallgold" erhält man

1. Durch Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniumsalzen auf Goldoxyd.[347])

2. Durch Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf Goldchloridlösung. Dieses Produkt hält Chlor, das durch Auswaschen nicht zu beseitigen ist.[348])

3. Auch aus Lösungen der schwefelsauren und salpetersauren Salze schlägt Ammoniak eine explosive Verbindung nieder.

Knallgold ist ein je nach der Darstellungsweise verschieden gefärbtes, grünes oder braungelbes Pulver, das beim Reiben, Stoßen oder Erhitzen verpufft und dabei in Gold, Stickstoff und Ammoniak zerfällt. Die Explosionsfähigkeit wird erhöht durch Auskochen mit Wasser oder noch mehr mit Kalilauge, sowie durch vorsichtiges Erhitzen auf 100°. Durch Mischung mit Alkali- und Erdalkalisalzen, Erden und anderen Metalloxyden wird die Explodierbarkeit herabgemindert.

Die frühere Annahme, daß das Knallgold eine Verbindung des Goldoxyds mit Ammoniak sei, vermag den explosiven Charakter der Verbindung nicht zu erklären. Außerdem blieb darnach zu erklären übrig, wie sich das aus Chlorid gewonnene Knallgold von dem aus Oxyd gewonnenen unterscheidet.

Dumas nimmt für das aus Chloridlösung gewonnene Knallgold auf Grund einer Analyse eine sehr komplizierte Zusammensetzung, nämlich $(AuN \cdot NH_3)_4 \cdot (AuCl \cdot 2NH_3)_2 \cdot 9H_2O$ an, während er dem aus dem Oxyd dargestellten Knallgold die Formel $AuN \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$ gibt.

Raschig[349]) wies nach, daß das aus Chloridlösung gewonnene Produkt keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch eines stickstoffhaltigen Chlorgoldderivats mit demselben Knallgold ist, das aus Oxyd erhalten wird. Es gelang ihm, ein solches stickstoffhaltiges Chlorgoldderivat, ein **Goldimidchlorid,** $Au\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown Cl \end{matrix}$, darzustellen und nachzuweisen, daß unter der Annahme, daß der gesamte Chlorgehalt des aus Chlorid gewonnenen Knallgolds in demselben in Form dieses Imidchlorids enthalten ist, der Rest Gold und Stickstoff im Atomverhältnis von 1:2 enthält, also ebenso wie das aus Oxyd gewonnene Knallgold. Raschig gibt dem letzteren die Formel AuN_2H_3 und nimmt an, daß beide Stickstoffatome an Gold gebunden sind, da durch Kochen mit Wasser, Alkalien oder Säuren nur ein kleiner Teil des Stickstoffs abgespalten wird. Demnach wäre die Konstitution des Knallgolds durch die Formel $Au\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ auszudrücken.

Goldphosphorverbindungen. Ein Goldphosphid von der Zusammensetzung **AuP** ist von Cavazzi[350]) dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf wasserfreie, ätherische Lösungen von Goldchlorid. Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt unter Bildung von Phosphorwasserstoff und Phosphorsäuren, ebenso durch Kalilauge. Durch Salpetersäure wird der Phosphor der Verbindung oxydiert und Gold abgeschieden. Auch Schwefelsäure wirkt ähnlich wie auf Legierungen unter Reduktion zu Schwefeldioxyd. An der Luft oxydiert sich das Phosphid bei 100—110°. Im Kohlendioxydstrom läßt sich Phosphor aus ihr verflüchtigen. Die Verbindung verhält sich also gemäß der Homöopolarität ihrer Bestandteile ähnlich wie eine Legierung von Phosphor und Gold.

Eine andre Verbindung, von der Zusammensetzung $\mathbf{Au_3P_4}$, ist von Schrötter[351]) durch Erhitzen von Gold in Phosphordampf dargestellt. Die Reaktion ist an eine bestimmte Temperatur gebunden, die geeignetste Temperatur ist 400°.[352]) Dieses Phosphid ist ein grauer, leicht zerbrechlicher Körper vom spez. Gewicht 6,67. Säuren gegenüber verhält es sich ebenfalls nach Art einer Legierung.

Eine **Arsenverbindung** von der Zusammensetzung $\mathbf{Au_2As}$ bildet sich durch Fällung von Goldchloridlösung mit Arsen.[353]) Durch Schmelzen dieser Verbindung unter Cyankalium entsteht ein gelber Stoff von der Zusammensetzung $\mathbf{Au_4As_3}$ und dem spez. Gewicht 16,2.

Diese Verbindungen, ebenso wie die **Antimonverbindung AuSb**[354]), eine weiße, spröde Masse vom spez. Gewicht 11,13, tragen ebenfalls mehr den Charakter von Legierungen. Antimon und Gold lassen sich auch in andern

Verhältnissen zusammenschmelzen, z. B. 9 Teile Gold mit 1 Teil Antimon zu einer spröden Masse mit porzellanähnlichem Bruch.[355])

Mit Kohlenstoff bildet das Gold nur ein sehr unbeständiges **Goldcarbid** $\mathbf{Au_2C_2}$, das aus einer Lösung des Aurothiosulfats durch Acetylen gefällt wird, als ein äußerst explosiver Stoff.[356])

Silicium wird von Gold bis zu 10 Proz. aufgenommen, aber nicht direkt.[357]) Vielmehr muß zunächst eine kleine Menge Silicium indirekt zugeführt werden, indem man das Gold mit Natrium unter einer Schicht von Kieselfluorkalium erhitzt. Bringt man von der so erhaltenen Legierung nur ein kleines Körnchen in geschmolzenes Gold, so ist dieses nunmehr befähigt, größere Mengen von Silicium aufzunehmen. Gold mit 3 Proz. Silicium ist schmutzig gelb, mit 10 Proz. grau und sehr spröde.[358])

Goldsalze der Sauerstoffsäuren. Das gemeinsame Charakteristikum aller Salze des Goldoxyds mit Sauerstoffsäuren ist ihre äußerst leichte Hydrolysierbarkeit, die zur Folge hat, daß diese Salze überhaupt nur in sehr konzentrierten Säuren löslich sind. In verdünnter Lösung zerfallen sie im Sinne der Gleichung:

$$Au^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O = Au(OH)_3 + 3H^{\cdot}.$$

Unter Mitwirkung von starken Oxydationsmitteln vermag sich daher auch Gold in konzentrierter Schwefelsäure, Arsensäure, Phosphorsäure, Salpetersäure usw. zu lösen, indem die Reaktion:

$$Au + 3H^{\cdot} \leftrightarrows = Au^{\cdot\cdot\cdot} + 3H$$

infolge der Mitwirkung der Oxydationsmittel, die jede Spur von abgeschiedenem Wasserstoff sofort beseitigen, wenn auch mit begrenzter Geschwindigkeit, doch kontinuierlich fortschreitet. Nur die Selensäure vermag, da sie selbst ein starkes Oxydationsmittel ist, Gold ohne die Gegenwart eines andern Oxydationsmittels zu lösen, wobei sie partiell in selenige Säure übergeht.

Von Salzen des Goldes mit Halogensauerstoffsäuren ist nur ein Aurijodat bekannt, das aus Goldchloridlösung durch Jodsäure oder Kaliumjodat als gelber Niederschlag gefällt wird, der in viel Wasser sich wieder auflöst.[359])

Aurisulfat. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Gold in Gegenwart von etwas Salpetersäure zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Verdünnen das Gold wieder ausfallen läßt[360]), ebenso bei der Elektrolyse einer Mischung von 9 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Salpetersäure mit Goldanoden. Wenn bei der Ausfällung mit Wasser gelegentlich nicht Goldhydroxyd, sondern Gold ausfällt, so sind reduzierende Substanzen anwesend. Als solche wirkt auch die bei der Reaktion gebildete salpetrige Säure.[361]) Die Reduktion kann verhindert werden durch Zusatz von Kaliumpermanganat.

Statt Salpetersäure können auch andre Oxydationsmittel, z. B. Jodsäure[362]), Braunstein usw.[363]), zugesetzt werden.

Ähnliche Lösungen erhält man auch durch Behandeln von Goldoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure.[364])

Auch in diesen Lösungen dürfen wir uns das Gold kaum in Form von $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen enthalten vorstellen. Die Verbindungen, welche Schottländer[365]) aus denselben darzustellen vermochte, sind vielmehr alle komplexer Natur, so z. B. die von ihm als

Saures Aurylsulfat bezeichnete Verbindung. Man erhält sie, indem man entweder das (ebenfalls von Schottländer dargestellte) Aurylnitrat bei 100° mit 5 Teilen 80 prozentiger Schwefelsäure oder Goldhydroxyd mit

5 Teilen 90 prozentiger Schwefelsäure bei 180° behandelt. Dabei entsteht ein braunes, basisches Salz, das beim Erhitzen auf 200° in das gelbe „saure Aurylsulfat" übergeht. Dieses kann mit konzentrierter Salpetersäure gewaschen und unter vermindertem Druck bei 50° getrocknet werden. Die Analyse ergab im Mittel 63,63 Proz. Gold, 7,76 Proz. Sauerstoff und 26,90 Proz. Schwefelsäureanhydrid (SO_3), woraus Schottländer auf die Konstitution $AuOHSO_4$ schloß.

Soweit dieses Salz also überhaupt in Lösung dissoziiert ist, haben wir uns das Gold in Form einwertiger Kationen $AuO^{\cdot}$ zu denken. Mit Wasser zerfällt die Verbindung sofort im Sinne der Reaktion $AuO^{\cdot} + H_2O = AuOOH + H^{\cdot}$.

Das Sulfat löst sich in 6 Teilen 95 prozentiger Schwefelsäure zu einer intensiv gelbroten, in der Wärme fast schwarzen Flüssigkeit, aus der man es nicht ohne Zersetzung wieder abscheiden kann. Beim Abdampfen der Lösung unter 50—100 mm Druck bei 180—190° erhält man ein Gemisch desselben mit Goldmonosulfat $AuSO_4$.

Wesentlich beständiger wird die Lösung durch Zufügung von saurem Kaliumsulfat. Beim Verdampfen einer solchen Lösung bei 200° scheidet sich teils als feste Kruste, teils als hellgelbes Kristallmehl ein Salz von der Zusammensetzung $KAu(SO_4)_2$ ab, das also dem Goldchloridchlorkalium $AuCl_4K$ völlig analog zusammengesetzt zu sein scheint. Das Salz ist etwas beständiger als das saure Aurylsulfat, zersetzt sich aber mit Wasser ebenfalls, wenn auch langsamer, zu Goldhydroxyd, Kaliumsulfat und Schwefelsäure.

Ein analoges Silbersalz wurde ebenfalls von Schottländer dargestellt.

Auriselenat, $Au_2(SeO_4)_3$, entsteht neben seleniger Säure bei der Lösung des Goldes in konzentrierter Selensäure.[366] Die Löslichkeit beginnt bei 230° und ist bei 300° am größten. Aus der Lösung erhält man das selensaure Salz in kleinen gelben Kristallen, die in konzentrierten Säuren löslich sind, in Wasser nicht. Das Lösungsvermögen der Selensäure gegen metallisches Gold beweist, daß ihr ein sehr hohes Oxydationspotential eigen ist.

Aurinitrate. Ähnlich wie bei den schwefelsauren Salzen liegen die Verhältnisse bei den salpetersauren.[367] Auch hier sind Komplexe, welche die den $AuCl_4{}'$-Ionen analoge Zusammensetzung $Au(NO_3)_4{}'$ besitzen, bekannt. Übergießt man Goldhydroxyd mit 3,6 Teilen reiner Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,492 bei 20° und läßt die entstandene Lösung, nachdem sie bei 60—80° etwas eingedampft ist, einige Stunden über Ätzkalk und Natron stehen, so gesteht die Lösung zu einer Kristallmasse, deren Zusammensetzung der Formel $HAu(NO_3)_4 \cdot 3H_2O$ entspricht. Die Analyse ergab:

39,28 Proz. Gold, 4,93 Proz. Sauerstoff*), 1,5 Proz. Wasserstoff und 11,64 Proz. Stickstoff, während sich für die genannte Formel 39,36 Proz. Gold, 4,8 Proz. Sauerstoff, 1,4 Proz. Wasserstoff, 11,21 Proz. Stickstoff berechnen.

Das Salz kristallisiert in Oktaedern. Es löst sich in konzentrierter Salpetersäure. Die Löslichkeit in derselben nimmt mit der Temperatur stetig zu, mit der Konzentration dagegen teils ab, teils zu. Das Minimum der Löslichkeit liegt bei um so höherer Konzentration, je höher die Temperatur ist.

*) Mit Oxalsäure titrierbarer Sauerstoff, d. h. die dem Goldgehalt äquivalente Sauerstoffmenge.

Die Aurinitratsalpetersäure hat das spez. Gewicht 2,84. Sie schmilzt bei 72—73° unter Verlust von Salpetersäure zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit. Bei weiterem Erwärmen, bis sie $15^1/_2$ Proz. an Gewicht verloren hat, bleibt nach dem Erkalten eine feste, fast schwarze Masse zurück, die möglicherweise das einfache Salz $Au(NO_3)_3$ enthält.

Bei 100° verliert die Verbindung etwa 50 Proz. an Gewicht. Bei dieser Temperatur gelang es, einen Stoff zu isolieren, der die empirische Zusammensetzung $2Au_2O_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$ oder $Au_2O_3 \cdot 2(AuOOH \cdot HNO_3)$ hat, also jedenfalls ein basisches Nitrat. Die Verbindung stellt ein feines Pulver von schöner rotbrauner Farbe dar. Sie ist schwer löslich in konzentrierter Salpetersäure.

Dargestellt wurde noch ein Salz von der Formel $5(AuONO_3) \cdot H_2O$ durch längere Digestion von Goldhydroxyd mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4, Filtration und Verdunstung der Lösung im luftverdünnten Raum über Ätzkalk und Natron. Nach einigen Wochen bleibt eine dunkelrotbraune, gummiartige Masse zurück, die nach weiteren 2—3 Wochen zu einem Haufwerk schwarzer, glänzender Partikeln zerfällt.

Offenbar existieren auch noch andre basische Salze, deren Konstitution aber noch nicht aufgeklärt ist.

Bemerkenswert ist, daß das komplexe $Au(NO_3)_4'$-Ion befähigt ist, noch weitere 2 NO_3'-Ionen zu addieren. Man erhält nämlich durch Kristallisieren einer Lösung von 1 Mol $HAu(NO_3)_4$ mit 2 Mol Salpeter KNO_3 in Salpetersäure schöne tafelförmige Kristalle von der Zusammensetzung $K_2HAu(NO_3)_6$, die mit Wasser sich ebenso zersetzen wie die Goldnitratsalpetersäure, $HAu(NO_3)_4$.

Bei weniger starker Säure und Anwendung von 1 Mol Salpeter auf 1 Mol Goldnitratsalpetersäure bildet sich ein einfaches Salz dieser Säure, $KAu(NO_3)_4$, in goldgelben, stark glänzenden, rhomboedrischen Kristallen.

Analog wurden Salze von der Zusammensetzung $RbAu(NO_3)_4$, $HRb_2Au(NO_3)_6$, $TlAu(NO_3)_4$, ferner die Ammoniumsalze $NH_4Au(NO_3)_4$ und $H(NH_4)_2Au(NO_3)_6$ dargestellt.

Die Lösung der beiden letztgenannten Salze entwickelt beim Eindampfen Stickoxydul N_2O und gibt eine schwarzbraune, zähe Masse, die mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,5) in eine hellockergelbe Substanz übergeht. Diese scheint das salpetersaure Salz einer Goldammoniakbase zu sein, das schwach explosiv ist, und mit Wasser zerlegt wird in Salpetersäure und einen explosiven gelbbraunen Stoff, der ein Analogon zu dem aus Chloridlösung darstellbaren Knallgold zu sein scheint.

Goldsalze organischer Säuren. Verbindungen des dreiwertigen Goldes mit organischen Säuren sind naturgemäß nur in vereinzelten Fällen beständig. Neuerdings gelang es Weigand[368]), eine Reihe komplexer Acetate des Goldes von relativ großer Beständigkeit darzustellen, so daß sie sogar zur Atomgewichtsbestimmung in Vorschlag gebracht wurden.

Die Goldoxyd-Erdalkali-, Magnesium- und Bleiverbindungen von der Zusammensetzung $(AuO_2)_2R^{II}$ lösen sich in siedendem Eisessig auf. Aus der grünen Lösung setzen sich beim Erkalten monokline Kristalle folgender Zusammensetzung ab:

$$Ba(C_2H_3O_2)_2 \cdot Au_2(C_2H_3O_2)_6$$
$$Sr\ Ac_2 \cdot Au_2Ac_6 \cdot 2H_2O$$
$$Ca\ Ac_2 \cdot Au_2Ac_6 \cdot 2H_2O$$
$$MgAc_2 \cdot Au_2Ac_6 \cdot 4H_2O$$
$$Pb\ Ac_2 \cdot Au_2Ac_6 \cdot 2H_2O.$$

Literatur.

1) Eissler, The Metallurgy of Gold (London 1900), S. 4. [Bd. III, 1687.
2) Vgl. Muspratt, Encyclopäd. Handb. d. Techn. Chemie (Braunschweig 1891),
3) Mineral Industry 1905, Bd. XIV, S. 236.
4) Muspratt, a. a. O.
5) Plattner, Probierkunst mit dem Lötrohr 1865; Muspratt, a. a. O.
6) Über Goldverluste beim Rösten vgl. S. B. Christy, Berl. Ber. **1889**, 729.
7) Munktell, Dinglers Journ. **269**, 578, 1888. [116, 1898.
8) Newbery-Vautin, Berl. Ber. **1888**, 279; Rothwell, Berg-Hüttenm. Z. **57**,
9) Berg-Hüttenm. Z. **53**, 252, 1894; Parkes C. Mc Ilhiney, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 451, 1896; Lodge, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. **1895**, März.
10) T. K. Rose, vgl. Ilhiney, a. a. O.
11) Vgl. M. v. Uslar und Dr. G. Erlwein, Cyanidprozesse zur Goldgewinnung, Halle a. S. 1903; ferner: Mc Arthur, Journ. Soc. Chem. Ind. **9**, 267, 1890; Butters, u. Clennell, Chem. C. **64**, 2, 545, 1893; Kroupa, Öst. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. **43**, 583, 1895; F. Abraham, Berg-Hüttenm. Z. **53**, 261, 1894; H. de Mosenthal, Journ. Soc. Chem. Ind. **13**, 326, 1894.
12) Vgl. Z. Elektrochem. **1895**, 532
13) Vgl. Goyder, Chem. News **69**, 262, 268, 280, 1894, **70**, 194, 1894; **72**, 80, 1895; **73**, 272, 1896.
14) Maclaurin, Chem. News **67**, 191, 1893; **71**, 73, 1895.
15) Goyder, a. a. O.
16) G. Bodländer, Ztschr. angew. Chem. **19**, 583, 1896.
17) Moldenhauer, Berl. Ber. **26**, 340, D. R.-P. 66764, 1893.
18) Montgomerie, Journ. Soc. Chem. Ind. **12**, 767; E. P. 16894, 1893.
19) E. Schilz, The Mining Journal, London 1. März 1902; Vgl. a. Uslar und Erlwein, a. a. O.
20) Sulman und Teed, D. R.-P. 83292; Mulholland, Berg-Hüttenm. Z. **55**, 66, 1896; Louis, Journ. Soc. Chem. Ind. **18**, 229, 1899.
21) Morgans, E. P. 18279.
22) E. Schering, Z. Elektrochem. **2**, 507, D. R.-P. 85239, 1896.
23) Uslar und Erlwein, a. a. O.
24) J. J. Hood, E. P. 14155; Journ. Soc. Chem. Ind. **14**, 808, 1895; Christy und Butters, Chem. News **75**, 309, 1897; H. Becker, Chem. Z. **21**, Rep. 296, 1897.
25) Mc Arthur, Journ. Soc. Chem. Ind. **14**, 369; E. P. 8384, 1895; vgl. a. Uslar und Erlwein, a. a. O.
26) Moldenhauer, D. R.-P. 74532, Zus.-P. 77392
27) Andreoli, Journ. Soc. Chem. Ind. **16**, 96, 1897.
28) Vgl. v. Uslar und Erlwein, a. a. O.
29) Pettenkofer, Dinglers Journ. **104**, 118/131 und 198/204, 1847.
30) Emil Wohlwill, Z. Elektrochem. **4**, Heft 16/18, 1897/98; D. R.-Pat. 90276; D. R.-P. 90511.
31) F. B. Miller, Journ. prakt. Chem. **106**, 503, 1869; Dinglers Journ. **188**, 251, 1868; **197**, 43, 1870; **205**, 535, 1872; **208**, 342, 1873.
32) R. Bunsen, Lieb. Ann. **138**, 257, 1866.
33) Vgl. Classen, Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie, Bd. 1, S. 239 ff., Braunschweig 1901.
34) De Koninck und Lecrenier, Ztschr. analyt. Chem. **1888**, 462.
35) R. Fresenius, Ztschr. analyt. Chem. **1886**, 200.
36) Knoevenagel und Ebler, Berl. Ber. **35**, 3055, 1902.
37) Lainer, Dinglers Journ. **284**, 17, 1892.
38) Vgl. Classen, Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie, Bd. 1, S. 239 ff., Braunschweig 1901.
39) Franceschi, Ztschr. anorg. Chem. **1**, 238, 1892.
40) Derselbe, Chem. C. **1892** b, 58.
41) H. Petersen, Ztschr. anorg. Chem. **19**, 59, 1898.
42) Jüptner, Ztschr. analyt. Chem. **1879**, 104.
43) Balling, Ztschr. analyt. Chem. **1880**, 200.

44) Vgl. Priwoznik, Öst. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. **43**, 272, 1895.
45) Derselbe, Öst. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. **47**, 356, 1899.
46) W. J. Martin jr., Amer. Chem. Journ. **18**, 309, 1896.
47) Allen, The Analyst **1**, 178, 1876.
48) Opificius, Chem. C. **1888**, 688.
49) Cotton, Journ. Pharm. Chim. [5] **21**, 85, 1890.
50) W. Skey, Chem. News **22**, 245, 1870.
51) C. Whitehead, Chem. News **66**, 19, 1892.
52) G. Krüß, Lieb. Ann. **238**, 43 ff., 1887.
53) Vgl. Dammer, Handb. d. anorg. Chem. Bd. III, S. 756; G. Rose, Pogg. **23**, 196, 1831; Naumann, Pogg. **24**, 384, 1831; Chester, Amer. Journ. Sc. (Silliman) [3] **16**, 29, 1878.
54) G. v. Rath, Jahrb. Min. **1876**, 876.
55) W. P. Blake, Amer. Journ. Sc. (Silliman) [5] **28**, 57; Z. Kryst. **10**, 313.
56) Knaffl, Dinglers Journ. **168**, 282, 1863; V. v. Lang, Phil. Mag. [4] **25**, 435, 1863.
57) G. Rose, Pogg. **73**, 8, 1848.
58) Gmelin-Kraut,
59) Averkieff, Ztschr. anorg. Chem. **35**, 329, 1903.
60) R. Dykes, Chem. News **91**, 180, 1904.
60a) Kalischer, Berl. Ber. **1882**, 702.
61) Beilby, Chem. News **92**, 85 ff., 1905.
62) Beilby, Phil. Mag. [6] **8**, 273, 1904.
63) Fawsitt, Chem. C. **1906**, I, S. 899, nach Proc. Roy. Soc. Edinb. **26**, 1/2 1906.
64) Gmelin-Kraut III, 1004; Otto, Ann. Pharm. **26**, 86. [III, 1004.
65) Jackson, Amer. Journ. Sc. (Silliman) [2] **6**, 182, 1848; Gmelin-Kraut
66) J. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen III, 400 ff. (Leipzig 1883).
67) W. J. van Heteren, Chem. Weekblad **2**, 47/53, 1904; Ernst Cohen und W. J. van Heteren, Ztschr. Elektrochem. **12**, 589, 1906.
68) Vgl. Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 4. Aufl., III. Bd., S. 182 nach Fuchs.
69) Knaffl, Dinglers Journ. **167**, 191, 1863. [S. 1041.
70) Buisson, vgl. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie, 6. Aufl., III. Bd.,
71) Vgl. Berzelius, a. a. O.
72) Bolley, Ann. Pharm. **39**, 244; vgl. Gmelin-Kraut, a. a. O.
73) Mercadieu, Ann. Chim. Phys. **34**, 147; Gmelin-Kraut, a. a. O.
74) Gmelin-Kraut, a. a. O.
75) J. C. Fischer, vgl. Gmelin-Kraut, a. a. O.
76) Vgl. Berzelius, a. a. O.
77) Debray, Compt. rend. **75**, 1025, 1872; **100**, 1035, 1885.
78) M. Müller, Journ. prakt. Chem. [2] **30**, 252, 1884.
79) Vgl. auch Moldenhauer, Ztschr. angew. Chem. **1895**, 183; Antony und Lucchesi, Gazz. chim. ital. **26**, 195, 1896.
80) Schneider, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 80, 1893.
81) Zsigmondy, Lieb. Ann. **301**, 361 ff., 1898.
82) Zsigmondy, Lieb. Ann. **301**, 29, 1898.
83) Zur Literatur über den Goldpurpur vgl. Gmelin-Kraut, Bd. III, S. 1001, ferner: Berzelius, Pogg. **22**, 306, 1831; Buisson, Journ. Pharm. **16**, 629; Figuier, Ann. Chim. Phys. [3] **11**, 336, 1844; J. C. Fischer, Dinglers Journ. **182**, 31 und 129, 1866; Fuchs, Kastn. Arch. **23**, 368; Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. **34**, 396; Knaffl, Dinglers Journ. **168**, 191, 1863; Oberkampf, Ann. Chim. Phys. **80**, 140; Proust, Journ. Phys. **62**, 131.
84) R. Abegg, Ztschr. anorg. Chem. **39**, 333, 1904.
85) G. Rose, Pogg. **73**, 1, 1848; **75**, 403, 1848.
86) Matthiessen, Pogg. **110**, 21, 1860.
87) H. Louis, Chem. News **68**, 167, 1893.
88) Louis, Chem. C. **67**, I, 63, 1896.
89) Kahlbaum und Roth, Ztschr. anorg. Chem. **29**, 177 ff., 1901.
90) Wiss. Abhandlung der Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 269/434, 1900.
91) Voigt, Wied. Ann. **49**, 709, 1893.

92) Averkieff, Ztschr. anorg. Chem. **35**, 335, 1903.
93) Vgl. Rudorf, Das periodische System Hamburg und Leipzig 1904.
94) Lavoisier und Laplace, Schweigg. Journ. **25**, 355, 1819.
95) Fizeau, Compt. rend. **68**, 1125, 1869.
96) A. Matthiessen, Pogg. **130**, 50, 1867.
97) Landolt-Börnstein-Meyerh., Phys.-chem. Tab., 3. Aufl. 1905. S. 57.
98) Ebenda, S. 56.
99) Vgl. Muspratt, a. a. O.
100) Wertheim, Ann. Chim. Phys. [3] **23**, 52, 1849.
101) Vgl. Muspratt, a. a. O.
102) Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. Lond. **43**, 425, 1888.
103) Vgl. Muspratt, a. a. O.
104) Masson, Pogg. **103**, 272, 1858.
105) Wertheim, Ann. Chim. Phys. [3] **12**, 385, 1844; S. Landolt und Börnstein,
106) Becquerel, Compt. rend. **57**, 855, 1863.
107) J. Violle, Compt. rend. **89**, 702, 1879.
108) Holborn und Wien, Wied. Ann. **47**, 107 ff., 1892.
109) Callendar, Phil. Mag. [5] **33**, 220/228, 1892.
110) Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. **67**, 1024—1029, 1895.
111) Berthelot, Compt. rend. **126**, 473, 1898.
112) Holborn und Day, Drud. Ann. **4**, 99/103, 1901.
113) Vgl. Rudorf, a. a. O., S. 145.
114) Regnault, Ann. Chim. Phys. [2] **73**, 1, 1840.
115) Violle, Compt. rend. **89**, 702, 1879.
116) Voigt, Wied. Ann. **49**, 709, 1893.
117) Wiss. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 269/434, 1900.
118) Serdobinskaja und Jemeljanara, Beibl. **25**, 680, 1901.
119) Vgl. Gmelin-Kraut, a. a. O.
120) Deville und Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **56**, 429, 1859.
121) Vgl. dazu: Fuchs, Wien. Akad. Ber. Okt. **1850**, 270; Elsner, Journ. prakt. Chem. **99**, 257, 1866.
122) Moissan, Compt. rend. **116**, 1429, 1893; Ann. Chim. Phys. [7] **9**, 133, 1896.
123) T. K. Rose, Chem. News **67**, 189, 1893.
124) F. Krafft, Berl. Ber. **36**, 1690 ff., 1903; vgl. a. Krafft und Bergfeld, Berl. Ber. **38**, 254, 1905; Chem. C. **1905**, I, 494; F. Krafft, Berl. Ber. **38**, 262.
125) Kahlbaum und Roth, a. a. O.
126) Moissan, Compt. rend. **141**, 977/983.
127) Phys.-techn. Reichsanstalt, Wiss. Abhandlung **3**, 269, ff., 1900.
128) Weiller, Dinglers Journ. **253**, 134, 1884.
129) Vgl. Landolt und Börnstein, a. a. O.
130) Matthiessen und v. Bose, Pogg. **115**, 353, 1862.
131) Matthiessen, Pogg. **103**, 428, 1858; **110**, 190, 1860.
132) Vgl. Rudorf, a. a. O. S. 328; Compt. rend. **76**, 342.
133) Oberbeck und Bergmann, Wied. Ann. **31**, 792, 1887.
134) J. A. Fleming, Beibl. **30**, 885.
135) Wiss. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 1900.
136) Matthiessen und v. Bose, a. a. O.
137) Kundt, Wied. Ann. **34**, 469.
138) Kundt, Wied. Ann. **36**, 824, 1889.
139) Drude, Wied. Ann. **39**, 481, 1890.
140) Shea, Wied. Ann. **47**, 177, 1892.
141) Pflüger, Wied. Ann. **58**, 493, 1896.
142) Rubens, Wied. Ann. **37**, 249, 1889.
143) Rathenau, Diss. Berlin, 1889.
144) Rudorf, a. a. O.
145) Vgl. Gmelin-Kraut, a. a. O.; Ehrenberg, Pogg. **24**, 40, 1831.
146) Vgl. Zsigmondy, Lieb. Ann. **301**, 49, 1898.
147) Bodländer, Berl. Ber. **36**, 3933/45, 1903.

148) Vgl. Bodländer, Über langsame Verbrennung (Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, herausgeg. von F. Ahrens III, 11/12 (Stuttgart 1899).
149) Allen, Chem. News **25**, 85, 1872.
150) V. Lenher, Electrochem. Ind. **2**, 316, 1904.
151) Ditte, Compt. rend. **131**, 143, 1900.
152) Mitscherlich, Pogg. **9**, 623, 1826.
153) Vgl. Elektrolytische Goldscheidung.
154) Dudley, Amer. Chem. **28**, 59, 1902. [Ztschr. anorg. Chem. **39**, 197/239, 1904.
155) Bodländer, Berl. Ber. **36**, 3933/45, 1903; Bodländer und Eberlein,
155a) Abegg, Z. f. Elektroch. **13**, 440, 1907; F. H. Campbell, Trans. Farad. Soc. **3**, 24. Mai 1907.
156) J. Thomsen, Thermochem. Unters., Bd. III, Leipzig 1883, S. 406.
157) Thomsen, a. a. O., S. 413. [und 282/288, 1891.
158) H. Moissan, Compt. rend. **109**, 807, 1889; Ann. Chim. Phys. [6] **24**, 224/282
159) Vgl. Dammer, Handb. d. anorg. Chem. III, S. 761; Figuier, Journ. Phys. **6**, 84; **8**, 157.
160) Berzelius, Lehrb. d. Chem., 4. Aufl. (Dresden und Leipzig 1836) IV, 691.
161) J. Thomsen, a. a. O., S. 386. [276, 1887.
162) Leuchs, Journ. prakt. Chem. [2] **6**, 156, 1872; vgl. a. Krüß, Lieb. Ann. **237**,
163) F. Lengfeld, Amer. Chem. **26**, 324, 1901.
164) Dammer, a. a. O., S. 761; Meillet, Journ. Pharm. **3**, 447.
165) Dammer, a. a. O.; Berzelius, N. Edinb. Journ. of sc. **3**, 288.
166) Lindet, Compt. rend. **98**, 1382, 1884.
167) Abegg, a. a. O. [84]).
168) Lindet, Compt. rend. **103**, 1014, 1886.
169) Thomsen, a. a. O., S. 390 f.
170) Lengfeld, a. a. O.
171) Gmelin-Kraut, a. a. O., S. 1015, nach Pelletier.
172) Fordos, Journ. Pharm. **27**, 653.
173) Nicklès, Lieb. Ann. [4] **10**, 318; Compt. rend. **62**, 755, 1866; **63**, 21, 1866.
174) F. Meyer, Compt. rend. 139, 733, 1905.
175) Gmelin-Kraut, a. a. O.
176) Gmelin-Kraut, a. a. O. nach Pelletier.
177) Dammer, a. a. O., S. 774.
178) Desfosses, N. J. de Pharm. **4**, 385.
179) Vgl. F. W. Schmidt, Chem. Z. **20**, 633, 1896.
180) Himly, Lieb. Ann. **42**, 157, 1842.
181) Bodländer, Berl. Ber. **36**, 3933—45, 1903.
182) Bodländer und Eberlein, Ztschr. anorg. Chem. **39**, 197/239, 1904.
183) Lindbom, Berl. Ber. **1877**, 1725.
184) Himly, a. a. O.; Lindbom, a. a. O.
185) Blomstrand, Journ. prakt. Chem. [2] **3**, 213, 1871.
186) Lindbom, a. a. O.
187) Lindbom, Bull. Soc. Chim. Par. [2] **29**, 416.
188) Lindbom, a. a. O.
189) Christy, Berg-Hüttenm. Z. **57**, 228, 238, 1898.
190) Dammer, a. a. O., S. 775; Cleve, Journ. prakt. Chem. **94**, 14, 1865.
191) F. Herrmann, Berl. Ber. **38**, 2813, 1905.
192) Nach Fehlings Handwörterbuch III, S. 480.
193) F. Meyer, Compt. rend. **143**, 280, 1906.
194) Berzelius, Lehrb. IV, 176.
195) Figuier, Ann. Chim. Phys. (3) **11**, 340, 1844.
196) G. Krüß, Lieb. Ann. **237**, 276 ff., 1887.
197) Krüß, a. a. O.
198) Berzelius, Lehrb. III, 176.
199) L. Vanino, Berl. Ber. **38**, 462, 1905; Chem. Centralbl. **1905**, I.
200) Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1136, 1903.
201) Berzelius, Lehrb. III, 188.
202) Levol, Ann. Chim. Phys. (3) **30**, 356, 1850.

203) G. Krüß, Berl. Ber. **1887**, 2372.
204) Ditte, Compt. rend. **120**, 320, 1895.
205) Krüß, a. a. O.
206) Linder und Picton, Journ. Chem. **61**, 114 ff., 1892.
207) Antony u. Lucchesi, Gazz. chim. ital. **26**, II 350, 1896.
208) Dammer, Handb. III, 769; Yorke, Jahrb. Liebig-Kopp 1847/48, 451.
209) Yorke, a. a. O.; Oberkampf, Ann. Chim. Phys. **80**, 140.
210) Ein komplexes Ammoniumgoldsulfür wurde von Hofmann und Höchtlen dargestellt (Berl. Ber. **36**, 3090, 1903).
211) F. Herrmann, Berl. Ber. **38**, 2813, 1905.
212) Figuier, Ann. Chim. Phys. (3) **11**, 336, 1844.
213) Raschig, Lieb. Ann. **235**, 349, 1886.
214) Curtius und Rissom, Journ. prakt. Chem. (2) **58**, 261 ff., 1898.
215) Fordos und Gélis, Ann. Chim. Phys. (3) **13**, 394, 1845; nach Dammer III, 770.
216) Haase, Einwirkung von schwefliger Säure auf Goldchlorid, Rostock 1869, Z. Chem. **1869**, 535.
218) Thomsen, Thermochem. Unters. (Leipzig 1883) III, S. 383.
219) G. Krüß und F. W. Schmidt, Berl. Ber. **20**, 2634, 1887.
220) J. Thomsen, Journ. prakt. Chem. (2) **37**, 105, 1888.
221) Krüß und Schmidt, Journ. prakt. Chem. **38**, 77, 1888.
222) E. Petersen, Journ. prakt. Chem. **46**, 328, 1892.
223) Gmelin-Kraut, Handb. III, S. 1034.
224) J. Thomsen, a. a. O., S. 386.
225) Krüß und Schmidt, a. a. O.
226) E. Petersen, a. a. O.
227) Prat, Compt. rend. **70**, 840.
228) Schottländer, Lieb. Ann. **217**, 337, 1883.
229) G. Krüß, Lieb. Ann. **237**, 296, 1887.
230) Schottländer, a. a. O.
231) Oberkampf, An. Chim. Phys. **80**, 140.
232) Levol, Ann. Chim. Phys. (3) **30**, 356, 1850.
233) Tellenberg, Pogg. Ann. **50**, 71, 1840.
234) L. Hoffmann u. G. Krüß, Berl. Ber. **20**, 2705, 1887.
235) Vgl. S. 796 unter Goldsulfür. Vgl. ferner: Antony und Lucchesi, Gazz. chim. ital. **1889**, 545.
236) Hoffmann und Krüß, a. a. O.
237) Raschig, Lieb. Ann. **235**, 351, 1886.
237a) Neumann, Z. phys. Ch. **14**, 195.
238) Hittorf und Salkowski, Ztschr. phys. Chem. **28**, 546.
239) Literatur über die einzelnen Fällungen siehe Gmelin-Kraut, Handb. III, S. 1019.
240) F. Kohlrausch, Ztschr. phys. Chem. **33**, 257/79, 1900.
241) Phipson, Chem. News **41**, 13, 1880.
242) Tommasi, Chem. News **41**, 116, 1880.
243) Lassaigne, Journ. Chim. med. **8**, 586.
244) H. Rose, Traité complet de chim. anal. Paris 1862, 2, 369.
245) Haase, a. a. O.
246) Desmarest, Journ. Pharm. **27**, 219; Creuzburg, Journ. prakt. Chem. **10**, 380, 1837.
247) G. Krüß, Lieb. Ann. **237**, 286 ff., 1887.
248) Proust, Scher. Journ. **10**, 95.
249) Buisson, Journ. Pharm. **16**, 629.
250) G. Rose, Pogg. Ann. **23**, 170, 1831.
251) Averkieff, Ztschr. anorg. Chem. **35**, 329, 1903.
252) Morin, Journ. Pharm. **26**, 104.
253) Siehe Gmelin-Kraut, III, S. 1021.
254) König, Chem. Centralbl. **1882**, 831.
255) Siehe Kohlrausch, Ztschr. phys. Chem. **33**, 287/79.
256) Kohlrausch, a. a. O.
257) J. Thomsen, Thermochem. Unters. III (Leipzig 1883), S. 382 ff.
258) Hittorf und Salkowski, a. a. O.
259) Nicklès, Ann. Chim. Phys. (4) **10**, 318, 1867.

260) Debray, Compt. rend. **69**, 985, 1869.
261) J. Thomsen, a. a. O.
262) G. Krüß, Lieb. Ann. **238**, 249, 1887.
263) Prat, Dingl. **158**, 59, 1860.
264) J. Thomsen, a. a. O.
265) Hittorf und Salkowski, Ztschr. phys. Chem. **28**, 546.
266) F. Kohlrausch, a. a. O.
267) T. K. Rose, Journ. Chem. Soc. Lond. **67**, 905, 1895.
267a) Rob. Boyle, Philos. Works abridged by P. Shaw 1, 263.
268) Miller, Journ. Chem. (2) **6**, 506.
269) Prat, a. a. O.
270) L. Thompson, Journ. Soc. of Arts **1840**, 53.
271) Debray, a. a. O.
272) G. Krüß, a. a. O.
273) G. Krüß und F. W. Schmidt, Berl. Ber. **20**, 2641, 1887.
274) T. K. Rose, Journ. Chem. Soc. Lond. **67**, 881 ff., 1895.
275) Leuchs, Journ. prakt. Chem. (2) **6**, 156, 1872.
276) Berzelius, Lehrb. IV, 692.
277) Schottländer, Lieb. Ann. **217**, 312 ff., 1883.
278) Weber, Pogg. Ann. **131**, 445, 1867.
279) J. Thomsen, a. a. O.
280) Vgl. dagegen: Lengfeld, Amer. Chem. Soc. **26**, 324; ferner: E. Schmidt, Apotheker-Ztg. **21**, 661; Chem. Centralbl. **1906**, II, 855.
281) F. Kohlrausch, a. a. O.
282) Kohlrausch und Holborn, Leitverm. der Elektrolyte, Tabelle 2, S. 160.
283) Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 523, 1859.
284) Topsoë, Gmelin-Kraut, Handb. III, S. 1030.
285) Gmelin-Kraut, a. a. O. nach Topsoë, Javal und Berzelius.
286) A. Lainer, Monatsh. Chem. **11**, 220.
287) Ditscheiner.
288) Siehe Gmelin-Kraut.
289) Fasbender, Chem. Centralbl. **65**, I, 409; II, 609.
290) Gmelin-Kraut 1026 nach Topsoë.
291) Gmelin-Kraut, a. a. O., nach Darmstädter, Topsoë und Forchhammer.
292) Fasbender, a. a. O.
293) Wells, Wheeler und Penfield, Ztschr. anorg. Chem. **2**, 304.
294) Wells, Wheeler und Penfield, a. a. O.
295) Bonsdorff, Pogg. Ann. **17**, 261, 1829; **33**, 64, 1834.
296) Topsoë, Wien. Akad. Ber. II, 69, 261.
297) Gibbs und Genth, Sil. (2) **23**, 330; **24**, 90.
298) Emil Wohlwill, Ztschr. Elektrochem. **4**, (1897/98), Heft 16/18.
299) F. Herrmann, Berl. Ber. **27**, 596, 1894.
300) Schottländer, Lieb. Ann. **217**, 312, 1883.
301) F. W. Schmidt, Chem. Z. **20**, 483, 1896.
302) F. Lengfeld, Amer. Chem. **26**, 324.
303) Lindet, Compt. rend. **98**, 1382, 1884.
304) Pickard und Kenyon, Trans. Chem. Soc. **89**, 262, 1906.
305) Lindet, Compt. rend. **101**, 1492, 1885.
306) J. J. Sudborough, Journ. Chem. **59**, 73; 270, 1891.
307) J. Thomsen, Thermochem. Unters. III, S. 388.
308) Gmelin-Kraut, III, 1016, nach Balard.
309) Nicklès, Lieb. Ann. (4) **10**, 318.
310) F. W. Schmidt, Chem. Z. **20**, 483, 1896.
311) S. Gmelin-Kraut, III, 1016.
312) J. Thomsen, a. a. O., S. 390.
313) Lengfeld, Amer. Chem. **26**, 324.
314) F. W. Schmidt, a. a. O.
315) Schottländer, Lieb. Ann. **217**, 315, 1883.
316) Muthmann, nach Krüß, Lieb. Ann. **237**, 259, 1887.

317) Bonsdorff, Pogg. Ann. **19**, 346, 1830; **33**, 64, 1834.
318) Krüß, a. a. O.
319) Bonsdorff, Pogg. Ann. **17**, 261; **33**, 64.
320) Leuchs, Journ. prakt. Chem. (2) **6**, 156, 1872.
321) Lindet, Compt. rend. **101**, 164, 1885.
322) Siehe Dammer, Handb. III, S. 768; nach Johnston, Phil. Mag. **9**, 266.
323) Johnston, a. a. O.
324) Rammelsberg, Pogg. Ann. **42**, 133, 1837.
325) Lindbom, Berl. Ber. **1877**, 1725; Himly, Wied. Ann. **42**, 337, 1842.
326) F. W. Schmidt, Chem. Z. **20**, 633, 1896.
327) Lindbom, a. a. O.
328) Cleve, Journ. prakt. Chem. **94**, 14, 1865.
329) Kern, Chem. News **33**, 243, 1876.
330) Figuier, Journ. Pharm. (3) **12**, 401; Gmelin-Kraut III, 1010.
331) Dumas, Ann. Chim. Phys. **44**, 179.
332) Pelletier, Schw. Journ. **31**, 327.
333) Wittstein, Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. **15**, 51.
334) Frémy, Ann. Chim. Phys. (3) **31**, 480, 1851.
335) Schottländer, Lieb. Ann. **217**, 340, 1883.
336) J. Thomsen, Thermochem. Unters. IV, S. 391.
337) G. Krüß, Lieb. Ann. **237**, 290, 1887.
338) Krüß, a. a. O.
339) Gmelin-Kraut, III, 1011, nach H. Rose.
340) Nach Pelletier.
341) Frémy, Ann. Chim. Phys. (3) **31**, 483, 1851. [I, 996.
342) F. Weigand, Ztschr. angew. Chem. **19**, 139, 1906; Chem. Centralbl. **1906**,
343) Antony und Lucchesi, Gaz. **1889**, 545; **1890**, 601.
344) Berzelius, Lehrb. III, S. 698.
345) Uelsmann, Über Selenverbindungen, Göttingen 1860.
346) V. Lenher, Amer. Chem. **24**, 355; Hall und Lenher, Amer. Chem. **24**, 918.
347) Gmelin-Kraut, III, 1023, nach Scheele, Bergmann.
348) Dumas, Ann. Chim. Phys. **44**, 167, 1830.
349) Raschig, Lieb. Ann. **235**, 355, 1886.
350) Cavazzi, Gaz. **15**, 40, 1885.
351) Schrötter, Wien. Akad. Ber. **1849**, 247.
352) Granger, Compt. rend. **124**, 498, 1897.
353) Descamps, Compt. rend. **86**, 1022, 1878; Lindbom, Bull. Par. (2) **29**, 416, 1878.
354) Christofle, Sur les combinaison de l'Antimoine, Göttingen 1863.
355) Hatchett, Leg. d. Goldes, Ann. Gehl. **4**, 50; Dammer, Handb. III, 773.
356) Mathews und Watters, Journ. Amer. **22**, 108/11.
357) H. N. Warren, Chem. News **60**, 5—6, 1889; **67**, 303, 1893.
358) Winkler, Journ. prakt. Chem. **91**, 193, 1864; Dammer, Handb. III, S. 776.
359) Gmelin-Kraut, III, S. 1016; Dammer, III, S. 769, nach Ditte.
360) Reynold, Chem. News **10**, 167, 1864; Spiller, Chem. News **10**, 173, 1864.
361) Allen, Chem. News **25**, 85, 1872.
362) Prat, Dingl. **198**, 59, 1870.
363) V. Lenher, Electrochem. Industry **2**, 316, 1904.
364) Gmelin-Kraut, III, 1014.
365) Schottländer, Wied. Ann. **217**, 368 ff., 1883. [**24**, 354, 1902.
366) Mitscherlich, Pogg. Ann. **12**, 630, 1827; V. Lenher, Journ. Amer. Chem.
367) Schottländer, a. a. O., S. 356 ff.; Dissertation 1884; J.-B. **1884**, 452.
368) F. Weigand, Ztschr. angew. Chem. **19**, 139, 1906.

Abgeschlossen im Juli 1907.

H. Wohlwill.

Kolloidchemie des Goldes.

Kolloides Gold. Überall da, wo bei Reduktion von Goldchloridlösungen schwarze pulvrige Niederschläge, rote, violette oder blaue mehr oder weniger durchsichtige Flüssigkeiten, oder ebenso gefärbte Niederschläge entstehen, hat man die Gegenwart kolloiden Goldes entweder als Hydrosol oder, wenn es sich um einen Niederschlag handelt, als Hydrogel anzunehmen. Ein schon seit alten Zeiten bekannter Stoff, welcher hier zunächst Erwähnung finden muß, ist der Goldpurpur, der bekanntlich durch Reduktion von Goldchloridlösung mit reinem oder mehr oder weniger oxydiertem Zinnchlorür dargestellt wird und in der Glas- und Tonindustrie ausgedehnte Verwendung findet. Da derselbe aber nicht aus reinem Gold, sondern einem Gemisch desselben mit Zinnsäure besteht, soll er hier nur angeführt und später ausführlich behandelt werden. Der erste, welcher eine rote Flüssigkeit erhielt, war Michael Faraday[1]), indem er eine stark verdünnte Goldchloridlösung mit gelbem Phosphor behandelte. Er erkannte, daß diese rote Flüssigkeit sowohl bei längerem Stehen einen Niederschlag von metallischem Gold absetzt, als namentlich beim Versetzen mit Elektrolyten schwarzes, fein verteiltes Gold ausfallen läßt. Zugleich entging diesem Forscher auch nicht die Ähnlichkeit seiner roten Flüssigkeit mit dem Goldrubinglase und den Niederschlägen, welche durch elektrische Zerstäubung feiner Golddrähte auf Glasplatten sich bilden, und als er einen durch eine Linse konzentrierten Lichtstrahl einmal durch die rote Flüssigkeit, ein anderes Mal durch das Rubinglas sandte, fand er, daß beide nicht homogene, sondern heterogene Gebilde darstellen, und die Ähnlichkeit ihrer Farbe mit den durch Zerstäubung auf dem Glase entstandenen Goldniederschlägen ließ ihn mit Recht die Anwesenheit äußerst feiner Goldteilchen annehmen. Später gelang es Knaffl[2]), Clemens Winkler[3]) und Max Müller durch Reduktion stark verdünnter Goldchloridlösung mit Oxalsäure oder schwefliger Säure in saurer Lösung oder Glyzerin in schwach alkalischer Lösung ziemlich unbeständige, bald metallisches Gold absetzende, rote Flüssigkeiten darzustellen. Ein grünes Goldhydrosol, welches aber seine Farbe nur einer Mischung des blauen Hydrosols mit der gelben noch unreduzierten Goldchloridchlorwasserstoffsäure verdankt, hat Carey Lea[4]) durch Reduktion einer 10proz. Goldlösung mit ebensolcher Natriumhypophosphitlösung bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten; aber auch dieses Hydrosol hat, wie bei der Gegenwart so stark wirkender Elektrolyte nicht verwunderlich ist, nur äußerst geringe Haltbarkeit. Ein fast unbegrenzt haltbares und rein rotes Goldhydrosol hat zuerst Zsigmondy[5]) dargestellt durch Reduktion sehr verdünnter, heißer, mit Kalium-

carbonat oder -bicarbonat schwach alkalisch gemachter Goldchloridlösung mit ebenfalls stark verdünntem Formaldehyd. Hierbei ist besondere Sorgfalt auf die Reinheit des zum Versuche benutzten Wassers zu verwenden, es wird am besten durch einen Silberkühler destilliert, um alle Elektrolyte und Kolloidstoffe fernzuhalten. Läßt man diese Vorsicht außer acht oder versucht man, in konzentrierten Lösungen die Reduktion vorzunehmen, so werden meist violette oder auch blaue Flüssigkeiten erhalten, die im auffallenden Lichte stark getrübt erscheinen und bald metallisches Gold absetzen, während bei dem hochroten Hydrosol eine Trübung in der Aufsicht gar nicht oder nur sehr schwach zu bemerken ist. Das so gewonnene Hydrosol läßt sich durch Dialyse von Elektrolyten weitgehend reinigen, wobei keine Spur der färbenden Substanz durch die Membran zu dringen vermag, ein Beweis für den kolloiden Zustand des Goldes. Es läßt sich ferner, nachdem es durch Dialyse gereinigt wurde, bis zu einem Gehalte von 0,12 Proz. konzentrieren, ist aber in dieser Konzentration nicht mehr so beständig als in stärkerer Verdünnung, indem sich die Flüssigkeit in eine dunklere untere und hellere obere Schicht trennt. Bei zehnfacher Verdünnung dagegen ist diese Erscheinung nicht mehr wahrzunehmen, so daß man fast geneigt sein könnte, von einer Löslichkeitsgrenze des Goldhydrosols zu reden, welche bei einer Konzentration zwischen 0,01 und 0,05 Proz. liegt, aber höchstwahrscheinlich sich noch beträchtlich heraufrücken ließe, wenn es möglich wäre, das Goldhydrosol noch weiter von Elektrolyten zu befreien, als durch Dialyse erreichbar ist. Durch alle Elektrolyte wird das Goldhydrosol in das Gel verwandelt, indem die rote Farbe der Flüssigkeit in blau übergeht und dann die Sedimentation metallischen Goldes als schwarzer Niederschlag ziemlich rasch vor sich geht. Bei Zusatz von Essigsäure zum Goldhydrosol geht die Farbenänderung durch violettrot in tiefschwarz, und das Gold setzt sich sehr langsam ab; Ferrocyankalium verwandelt die Farbe in grün, dann gelb um, ohne daß Gelbildung eintritt. Ammoniak verändert das Goldhydrosol gar nicht, Alkohol fällt zum Teil ein festes Hydrosol, in der Hauptsache tritt aber auch hier Gelbildung ein. Quecksilber nimmt aus dem Goldhydrosol keine Spur des Goldes auf, und auch das durch Elektrolyte gefällte Gel vereinigt sich höchst unvollkommen und langsam mit Quecksilber, dagegen siedeln sich leicht Schimmelpilze im Hydrosol an, welche ihr Mycelium mit teils schwarzem, teils rotem Golde unter allmählicher Entfärbung des Hydrosols beladen.

Daß nun in der roten Flüssigkeit wirklich metallisches Gold und nicht ein lösliches Oxyd desselben vorhanden ist, hat Zsigmondy dadurch bewiesen, daß beim Erhitzen des durch Kochsalz gefällten schwarzen Niederschlags im Kohlendioxydstrom nur $^1/_{16}$ der Menge Sauerstoff abgegeben wurde, welche dem Oxydul Au_2O entsprechen würde, eine Menge, die höchstens aus der Luft okkludiert sein konnte, da beim Erhitzen des Niederschlags noch außer Sauerstoff dessen sechsfache Menge Stickstoff abgegeben wurde. Ferner wurde durch Salzsäure aus dem Niederschlage eine so geringe Menge Gold gelöst, daß das in demselben enthaltene Oxydul nur 1 Proz. des Gesamtniederschlags betragen konnte.

Zsigmondy bezeichnet seine roten Flüssigkeiten als Lösungen metallischen Goldes, um den Unterschied zu Suspensionen, in denen der suspendierte Körper nach und nach sedimentiert und durch ein Filter zurückgehalten wird, hervorzuheben, meint aber damit keine wahre Lösung, sondern

eine Pseudolösung eines Kolloids; denn er hebt ausdrücklich hervor, daß er hiermit sich nicht in Widerspruch zu Faraday, der seine roten Flüssigkeiten direkt als Suspensionen roten Goldes bezeichnete, setzen wolle[6]), indem kolloide Lösungen als Suspensionen feinster Teilchen in einem Lösungsmittel anzusehen seien.

Aber nicht nur mit Hilfe von Formaldehyd, sondern noch mit einer ganzen Reihe anderer Reduktionsmittel lassen sich reine Hydrosole des Goldes gewinnen, die allerdings nicht alle wie das Zsigmondysche eine purpurrote Farbe besitzen. So ist es Gutbier[7]) gelungen, in der Kälte durch stark verdünnte Hydrazinhydratlösung (1 Teil der käuflichen 50proz. Lösung verdünnt mit 2000 Teilen Wasser) eine Goldchloridchlorwasserstofflösung 1 : 1000, welche mit stark verdünnter Sodalösung neutralisiert worden war, in ein rein blaues Goldhydrosol überzuführen, welches auch im auffallenden Lichte dem unbewaffneten Auge keine Trübung zeigt. Bedingung zum Gelingen dieses Versuchs ist nur, jeden Überschuß des Reduktionsmittels zu vermeiden, da durch einen solchen das Hydrosol stark getrübt wird. Auch Hydroxylaminchlorhydrat[8]) läßt sich statt des Hydrazinhydrats mit gleichem Erfolge anwenden. Die entstandenen blauen Hydrosole lassen sich durch Dialyse von Elektrolyten weitgehend reinigen und zeichnen sich dann ebenso wie das Zsigmondysche rote durch große Haltbarkeit aus. Von Elektrolyten werden sie sofort in Hydrogele in Form schwarzen, feinen Goldes umgewandelt. Wie schon Zsigmondy gefunden hatte, eignet sich Hydroxylaminchlorhydrat auch sehr gut zur Darstellung roter Goldhydrosole und auch Gutbier gibt eine derartige Vorschrift an. Wenn nämlich die Konzentration der Goldlösung so stark vermindert wird, daß in der Kälte durch Hydroxylaminchlorhydrat keine Reduktion erfolgt, so erhält man beim Erwärmen der Lösung ein rotes Goldhydrosol. Später haben dann Gutbier und Resenschenk[9]) salzsaures Phenylhydrazin als Reduktionsmittel verwendet und haben genau die Umstände ermittelt, unter denen das entstehende Sol gerade einen bestimmten Farbenton besitzt. Es ist so möglich, sämtliche Tonstufen von schwach rosa bis blau zu erhalten, je nachdem die verwendete Aurichlorwasserstofflösung (1 : 1000) stark mit Wasser verdünnt und mit wenig einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (1:250) oder die nur wenig verdünnte Goldlösung mit etwas größeren Mengen des Reduktionsmittels behandelt wird. Ja man kann sogar durch Titration der Goldlösung mit der Phenylhydrazinlösung nach und nach die ganze Tonskala von rosa über rot, violett bis blau durchlaufen. Die mit stark verdünnter Goldlösung erhaltenen Hydrosole sind außerordentlich beständig, sie lassen sich dialysieren, filtrieren und zum Sieden erhitzen, ohne sich zu verändern, geben aber beim Eindunsten und bei Elektrolyteinwirkung das Gel.

Eine eigenartige Reduktionsmethode hat Blake[10]) angewendet. Er bringt eine ätherische Lösung von auf 170° *) erhitztem Goldchlorid in eine wäßrige gesättigte Lösung von Acetylen, welche zugleich Äther enthält, und gelangt so in der Kälte zu einem granatroten Goldhydrosol, welches wohl von allen ohne Schutzkolloid dargestellten Hydrosolen des Goldes am meisten von dem Metalle enthalten dürfte und trotz stark saurer Reaktion sehr beständig ist. Im auffallenden Lichte erscheint es dem unbewaffneten Auge kaum getrübt, zeigt aber wie alle Hydrosole den Tyndalleffekt. Ob nun in dieser

*) W. Biltz[22]) fand, daß die Trocknung nur bei 70–80° stattfinden kann, da sich Goldchlorid bei 160—170° zersetzt.

roten Flüssigkeit das reine (d. h. von anderen Kolloiden freie) Hydrosol des Goldes vorliegt, wie Blake annimmt, ist immerhin nicht einwandfrei bewiesen, da bei Behandlung derselben mit Elektrolyten oft in dem entstandenen Gel auch nach häufiger Dekantation mit Wasser Kohlenstoff enthalten ist, welcher wohl von einem organischen Kolloid herstammen könnte. Hierdurch würde auch die große Beständigkeit des Blakeschen Goldhydrosols trotz Gegenwart von Säure eine leichte Erklärung finden. Indessen wirkt aber auch die Gegenwart des Äthers konservierend auf das Goldhydrosol ein; denn Blake konnte zahlenmäßig nachweisen, daß bei absichtlichem Ätherzusatz bedeutend größere Elektrolytmengen zur Hervorrufung einer Fällung nötig sind, als ohne denselben. Die Wirkung von Elektrolyten auf sein Goldhydrosol hat Blake quantitativ an einigen Beispielen untersucht, indem er zunächst festzustellen versuchte, ob von dem gebildeten Goldniederschlage etwas von dem Kation des gelbildenden Elektrolyten adsorbiert wird. Dabei beobachtete er, daß aus dem roten Goldhydrosol, wenn es noch unreduziertes Goldsalz enthält, durch überschüssiges Bariumsalz ($BaCl_2$ und $Ba(NO_3)_2$) das Gold als schwammiges, in reinem Wasser unlösliches Gel, mit bräunlichgelber Oberflächenfarbe ausgefällt wird und nur ganz geringe Mengen von Barium mechanisch festhält. Ist die rote Flüssigkeit aber vollkommen frei von Goldchlorid, so entsteht unter denselben Verhältnissen ein blauschwarzer feinpulvriger Niederschlag, welcher mit reinem Wasser ein blaues Hydrosol gibt und auch nur geringe Spuren Barium festhält, auch dann, wenn das Bariumsalz durch Barythydrat derart ersetzt wird, daß die Flüssigkeit auch nach dem Elektrolytzusatz noch schwach sauer reagiert. Reagiert sie dagegen alkalisch, so ist die im Niederschlage enthaltene Bariummenge viel bedeutender.

Ferner hat Blake durch Titrationsversuche mit Elektrolyten, welche verschiedenartige Kationen enthalten, indem er als Endpunkt der Reaktion den Farbenumschlag des Goldsols von Rot in Purpur annahm, die schon mehrfach festgestellte Tatsache bestätigt, daß Elektrolyte mit dreiwertigem Kation negativ geladenen Hydrosolen gegenüber die höchste Fällungswirkung besitzen. Dagegen hat er das von Whetham[11]) aufgestellte Gesetz, daß die Fällungswirkung der Elektrolyte eine Exponentialfunktion der Valenz des Kations sei, nicht bestätigen können, da erstens durch Zusatz einer geringeren Menge eines Elektrolyten, als zur Hervorrufung des Farbenumschlags notwendig ist, auch nach langer Zeit keine Farbenänderung des Hydrosols wahrzunehmen ist, während bei Zusatz der gerade ausreichenden Elektrolytmenge dieser Umschlag ganz plötzlich eintritt; und weil zweitens bei aufeinander folgender Einwirkung von Elektrolyten mit verschiedenwertigen Kationen auf dieselbe Menge Goldsol deren Fällungswirkungen sich nicht addieren, sondern vielmehr subtrahieren.

Was nun die Lichtabsorption durch das Hydrosol des Goldes betrifft, so hat Zsigmondy[5]) gefunden, daß rein rote Hydrosole genau so wie das rote Goldrubinglas einen ziemlich scharf abgegrenzten Absorptionsstreifen im Grün hervorrufen, welcher um so verwaschener wird und um so weiter nach dem roten Teile des Spektrums fortschreitet, je mehr sich die Farbe des Goldes dem Blau nähert, während gleichzeitig in allen Fällen auch eine von der Fraunhoferschen Linie F nach dem Violett zunehmende Absorption auftritt. Die gleichen Absorptionsverhältnisse weisen auch dünne Schichten

metallischen Goldes je nach ihrer Farbe auf. In diesen Beobachtungen liegt der Beweis, daß ein kontinuierlicher Übergang vom roten bis zum gelben metallischen (grün durchscheinenden) Golde vorhanden ist, und daß das Gold im Goldrubinglase in dem gleichen Zustand wie im Hydrosol enthalten ist. Das ist auch nicht wunderbar, da ja auch das Glas als Kolloid angesehen werden muß.

Zsigmondy hat nun im Verein mit Siedentopf[12]) ein Verfahren aufgefunden, sowohl die im Goldrubinglase als auch die im Goldhydrosol enthaltenen feinen Goldteilchen, welche auch bei stärkster Vergrößerung unter dem gewöhnlichen Mikroskope unsichtbar bleiben, durch Anwendung starker kegelförmiger seitlicher Beleuchtung, so daß die intensiven Beleuchtungsstrahlen gar nicht ins Okular gelangen und nur die durch die Goldteilchen hervorgerufenen Beugungsstrahlen wahrgenommen werden, sichtbar zu machen. Freilich ist es nicht möglich, die Gestalt der Teilchen zu erkennen, sondern dieselben erscheinen als Beugungsscheibchen. Wohl aber ist es möglich, durch Auszählung der in einem bestimmten Objektabschnitte, also Volumen enthaltenen Goldteilchen, wenn nur die Masse des Goldes bekannt ist (und das läßt sich beim Hydrosol des Goldes durch direkte Wägung des aus einem bestimmten Volumen ausgefällten Gels und beim Goldrubinglase durch kolorimetrischen Vergleich mit eben diesem Goldhydrosol erreichen), auch die Masse der einzelnen Teilchen und deren Größe zu bestimmen. Es ist auf diesem Wege gefunden worden, daß in 1 cmm Goldrubinglas meist mehrere Milliarden Goldteilchen enthalten sind, welche (wie aus der Helligkeit der Beugungsscheibchen hervorgeht) annähernd gleich groß sind. Die kleinsten Teilchen, welche so wahrgenommen werden konnten, hatten eine Masse von weniger als 10^{-15} mg, d. h. die kleinsten Gewichtsmengen, die je gesehen werden konnten, und eine lineare Ausdehnung von 5 $\mu\mu$. Die mittlere lineare Teilchengröße beträgt nach Zsigmondys Berechnungen in einem gut bereiteten roten Goldhydrosole etwa $2 \cdot 10^{-6}$ cm.

Nun muß aber hinzugefügt werden, daß es wohl möglich ist, Goldhydrosole zu gewinnen, in denen auch im Ultramikroskope selbst bei intensivster Beleuchtung keine Einzelteilchen, sondern nur ein ganz schwacher Lichtkegel, der bei Verdünnung des Sols mit reinstem Wasser alsbald ganz verschwindet, zu erkennen sind. Es gelingt dies nach dem Zsigmondyschen Formaldehydverfahren, wenn die Goldlösung noch stärker (bis auf 0,00005 Proz. Au) verdünnt wird unter peinlichster Reinheit aller angewendeten Reagenzien, vor allem des Wassers. Ein zweites von Zsigmondy[13]) unter Modifikation des Faradayschen Phosphorreduktionsprozesses gefundenes Reduktionsverfahren führt selbst in größerer Konzentration (sie ist dieselbe, wie bei der zuerst beschriebenen Formaldehydreduktion) zu dem gleichen Ziele. Als Reduktionsmittel dient eine ätherische Lösung von gelbem Phosphor, die entweder zur sauren oder, ebenso wie bei Anwendung von Formaldehyd, mit Pottasche ganz schwach alkalisch gemachten Goldlösung zugefügt wird. Die Reaktion geht schon in der Kälte langsam vor sich, indem sich die Flüssigkeit zunächst hellbräunlichrot, später hochrot mit bräunlichem Stiche, färbt. Diese Flüssigkeiten besitzen also amikroskopische, d. h. selbst im Ultramikroskope nicht mehr einzeln sichtbare Teilchen. Was nun die Farbe der Hydrosole und die der Beugungsbilder betrifft, so muß bemerkt werden, daß die rein roten Hydrosole in der Hauptsache grüne neben wenig oder

gar keinen gelben Teilchen, die violetten neben grünen mehr gelbe, selbst rote Teilchen und die blauen hauptsächlich rote und gelbe Teilchen im Ultramikroskope erkennen lassen. Dagegen ist von Zsigmondy erkannt worden, daß kein sichtbarer Zusammenhang zwischen Farbe der Hydrosole und Teilchengröße besteht, indem es möglich ist, sowohl blaue als rote Hydrosole mit Teilchen gleicher Größe herzustellen. Alle Teilchen befinden sich in Bewegung, deren Intensität mit Abnahme der Teilchengröße immer mehr zunimmt; dieselbe ist verschieden von der sogenannten Brownschen Molekularbewegung.

Eine Anzahl anderer Reduktionsmittel sind nun gleichermaßen wie die bisher beschriebenen zur Gewinnung von roten Goldhydrosolen ohne Anwesenheit von Schutzkolloiden verwendbar. So berichtet Brunck[14]), daß sich sehr verdünnte Goldlösungen bei vorsichtigem Zusatz einer stark verdünnten Lösung von Natriumhydrosulfit purpurrot färben, ohne einen Niederschlag abzusetzen, während größere Mengen des Reduktionsmittels Entfärbung der Flüssigkeit unter Metallabscheidung herbeiführen. Er empfiehlt sogar diese Reaktion wegen ihrer Empfindlichkeit infolge der intensiv färbenden Kraft des kolloiden Goldes ebenso zum Nachweise dieses Metalles in äußerst verdünnter Lösung, wie er bisher durch die Goldpurpurbildung möglich und üblich war. Dann hat Donau[15]) gefunden, daß auch Kohlenoxyd, am besten mit Kohlendioxyd gemischt, sehr geeignet ist, verdünnte Goldlösungen (0,002 bis 0,05% Au enthaltend) zu einem roten Goldhydrosol zu reduzieren. Am besten wird als Lösungsmittel Leitfähigkeitswasser verwendet, doch gibt auch gewöhnliches destilliertes Wasser gute Resultate. Die Reduktion ist mit Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung verbunden und ist beendigt, wenn diese sich nicht mehr durch erneute Einwirkung des Reduktionsmittels ändert. Die verdünntesten Goldlösungen geben hellrote, auch in der Aufsicht klare, die konzentrierteren dunkelrote, im auffallenden Lichte schwach getrübte Hydrosole. Alle so dargestellten Goldhydrosole sind für sich unbegrenzt haltbar, Elektrolyte ändern die Farbe über violett in blau, worauf schwarzes Gold unter Entfärbung der Flüssigkeit sich absetzt. Auch Essigsäure und Ferrocyankalium üben die gleiche Wirkung aus (siehe Zsigmondys durch Formaldehyd erhaltenes Hydrosol). Das sonstige Verhalten dieses Hydrosols ist das gleiche, wie das eines nach dem Zsigmondyschen oder einem anderen Verfahren erhaltenen Hydrosols.

Die Reaktion verdünnter Goldlösungen gegen Kohlenoxyd kann ebenso zum Nachweise dieses Gases dienen und ist ebenso empfindlich, wie die Reaktion von Palladiumchlorürlösungen mit Kohlenoxyd. In letzterem Falle entsteht übrigens höchstwahrscheinlich auch ein Hydrosol des Palladiums.

Dann haben Vanino und Hartl[16]) eine alkoholische Phosphorlösung als Reduktionsmittel empfohlen, die zu höchst haltbaren, tiefrot bis bläulichrot gefärbten Goldhydrosolen führt.

Auch Alkohol[17]) selbst ist als Reduktionsmittel geeignet und gibt Goldhydrosole mit blauen bis roten Farbentönen, je nach der Menge des angewendeten Goldchlorids, dessen alkoholische Lösung in Wasser gegossen wird, worauf die Reaktion beginnt.

Vanino und Hartl[18]) haben ferner einige ätherische Öle, z. B. Terpentinöl, als Reduktionsmittel empfohlen, die sich ebenfalls zur Herstellung verschiedenfarbiger Goldhydrosole eignen, je nach den bei der Reaktion an-

gewendeten Mengenverhältnissen. Dabei machten sie die Beobachtung, daß eine Zugabe von fertig gebildetem Goldhydrosol zur Reduktionsmischung die Reaktion wesentlich unterstützt, und bezeichneten diese Manipulation als „Impfen“ der Lösung, indem sie die Analogie zum Impfen übersättigter Lösungen durch einen Kristall des gelösten Stoffes richtig erkannten. Indessen sind sie dieser interessanten Erscheinung nicht weiter nachgegangen. Dagegen hat Zsigmondy[19]) hierüber höchst bemerkenswerte Untersuchungen gemacht, die erweisen, daß die Teilchen eines Metallhydrosols, welche in das Reduktionsgemisch gelangen, dort als Konzentrationskerne dienen und die Reaktion beschleunigen. Denn je kleinere und je mehr Teilchen hinzugebracht werden, um so kleinere Teilchen enthält dann auch das entsprechende Hydrosol, da nur an den hineingebrachten Teilchen sich das in der Lösung ausscheidende Gold ablagert und diese vergrößert.

Übrigens ist dieselbe Erscheinung auch an Goldgläsern zu beobachten und von Zsigmondy[20]) studiert worden. Er faßt die Goldrubinglasbildung als eine spontane Kristallisation auf, die an den kleinsten amikroskopischen Goldteilchen als Kristallisationszentren sich vollzieht. Das hoch erhitzte, geschmolzene Goldglas enthält Gold in wahrer Lösung. Beim langsamen Abkühlen durchläuft das Glas zunächst das Maximum der größten Keimbildung, welches bei höherer, dann das Maximum der spontanen Kristallisation des Goldes, welches bei so tiefen Temperaturen liegt, daß wegen der Zähigkeit des Glases die Kristallisation minimale Geschwindigkeit besitzt. Es entsteht so ein farbloses Glas, welches amikroskopische Goldkeime und in übersättigter Lösung befindliches Gold enthält. Sobald das Glas aber unter eine gewisse Zähigkeitsgrenze durch Erhitzen gebracht worden ist, scheidet sich das gelöste Gold an den vorhandenen Keimen aus, die hierdurch bis zu submikroskopischer Größe anwachsen. Je weniger Keime vorhanden sind (und dieser Zustand wird durch fehlerhafte Behandlung, d. h. durch zu schnelle Abkühlung des Glases, also zu schnelle Überschreitung der Temperatur der maximalen Keimbildung, hervorgerufen), um so stärker getrübt, lebriger, erscheint das Rubinglas.

Von Castoro[21]) ist endlich auch mit Erfolg Akroleïn zur Darstellung verschiedenfarbiger Goldhydrosole aus einer schwach alkalischen Goldlösung benutzt worden. Auch Allylalkohol eignet sich als Reduktionsmittel. Man sieht, daß eigentlich jedes Reduktionsmittel, in der richtigen Weise angewendet, bei Einhaltung geeigneter Konzentrationen der Lösungen zu guten Goldhydrosolen führt. W. Biltz[22]) konnte denn auch durch eingehende ultramikroskopische Messungen nachweisen, daß unter gleichen Verhältnissen die nach den Methoden von Zsigmondy, Donau, Brunck und Blake hergestellten Hydrosole sich nur ganz unwesentlich voneinander unterscheiden. In den Zsigmondyschen, Bruncksehen und Donauschen Flüssigkeiten sind annähernd gleichviel Teilchen enthalten, bei den ersten beiden überwiegen die gelben, bei dem letzteren die roten Beugungsbilder. Das Beugungsbild des Blakeschen Hydrosols läßt nur einen schwachen Lichtkegel mit ganz vereinzelten Teilchen, die gelblich erscheinen, erkennen.

Die elektrischen Methoden zur Darstellung von Goldsolen nehmen ihren Ausgang von Bredigs Untersuchungen. Durch Zerstäubung[23]) eines Golddrahtes als Kathode unter Leitfähigkeitswasser, welches vorteilhaft mit einer äußerst geringen Menge Alkali versetzt worden ist, mit Hilfe des elektrischen

Lichtbogens, der durch eine Stromquelle erzeugt wird, welche 110 Volt Gleichstrom liefert und durch Anwendung eines Flüssigkeits- oder Lampenwiderstands eine Stromstärke von 8—10 Amp. bei einer Bogenspannung von 30 bis 40 Volt anzuwenden gestattet, entsteht ein oft blaurotes, unter günstigen Bedingungen auch rotviolettes Goldsol, welches dem Zsigmondyschen Goldsol in jeder Hinsicht gleicht und bei einem Versuche in schon ziemlich konzentriertem Zustande auf 100 ccm nur 0,014 g Gold enthielt.

Das Bredigsche Hydrosol verhält sich genau so, wie die auf chemischem Wege gewonnenen, nur ist es bedeutend elektrolytärmer. Bredig erkannte daher die eigenartige Tatsache, daß eine geringe Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration des Wassers das Goldsol, wie alle übrigen Metallsole, beständiger macht, während eine größere Alkalimenge wieder ebenso fällend wie die übrigen Elektrolyte wirkt. Nichtelektrolyte fällen in nicht allzu großer Konzentration nicht.

Dieses Sol zeigt nun, etwas weniger stark wie das Platinsol, eine ausgesprochene katalytische Wirkung und ist in dieser Hinsicht den Fermenten der organischen Chemie ganz analog, infolgedessen von Bredig direkt als anorganisches Ferment bezeichnet worden. Dabei ist diese fermentative Wirkung an Solen deshalb ausgezeichnet zu studieren, weil sie eine genaue Dosierung und Regelung des Verdünnungsgrades des Metalls gestatten, eine Möglichkeit, die bei Anwendung von gewöhnlichem Metall nicht vorhanden ist. Außerdem haben die Metallsole mit den organischen Fermenten noch die Eigenschaft gemein, daß beide zur Klasse der Kolloide gehören. Das Gold wirkt noch in einer Konzentration von 1 Grammatom in 1000000 l Wasser deutlich beschleunigend auf die Wasserstoffperoxydzersetzung ein. Bei allmählichem Alkalizusatz ist ein Maximum der katalytischen Wirkung zu bemerken; diese nimmt bei weiterem Zusatz wieder ab; es steht also hier die Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften des Goldsols durch Hydroxylionen in vollkommener Parallele zur Fällungswirkung derselben. Ebenso ändert das Hydrosol freiwillig nach und nach, rascher beim Erwärmen, seine katalytische Wirksamkeit, auch Elektrolytzusätze führen eine ähnliche Änderung herbei, endlich lähmen gewisse Gifte, wie CO, KCN, die Halogene, H_2S, $HgCl_2$ usf., die katalytische Wirksamkeit, alles Eigenschaften, die die Katalyse durch Metallsole in vollkommene Parallele zu der durch organische Fermente stellen. Daß von Bredig die Wasserstoffperoxydkatalyse durch Metallsole als eine Reaktion erster Ordnung erkannt worden ist, wird beim Platin näher ausgeführt werden.

Dann hat Ehrenhaft[24]) nach der Bredigschen Methode gearbeitet und hat dieselbe noch etwas weiter ausgebaut. Vor allem aber sind ihm eingehende optische Untersuchungen zu verdanken, welche ergeben haben, daß das Maximum der Lichtabsorption eines roten Hydrosols bei ca. $\lambda = 500\,\mu\mu$ liegt, woraus sich der mittlere Teilchenradius zu ca. $50 \cdot 10^{-7}$ cm berechnet. (Dieselbe Größenordnung fand auch Zsigmondy durch ultramikroskopische Untersuchung.) Daß aber auch noch viel kleinere Teilchen im Hydrosole enthalten sind, ergibt sich aus einer erneuten Absorption im ultravioletten Teile des Spektrums, die mit abnehmender Wellenlänge ebenfalls abnimmt. Je schwärzer dagegen das Hydrosol wird, z. B. je mehr es in der Koagulation fortschreitet, um so mehr verschwindet die Absorption im ultravioletten Teile des Spektrums, da eben dann die kleinen Teilchen zu größeren zusammentreten. Das Goldhydrosol erscheint deshalb rot, weil dessen Teilchen eine

solche Dimension besitzen, daß sie hauptsächlich auf die Periode des blaugrünen Lichtes resonieren und deshalb dieses stark absorbieren. Das Polarisationsmaximum des vom Goldhydrosol diffus zerstreuten Lichtes liegt 110 bis 120^0 geneigt zur Richtung des einfallenden Strahles, ein Beweis dafür, daß die Teilchengröße in der Tat den oben bezeichneten Wert besitzt, da nach der Theorie von J. J. Thomson nur Kugeln von die Elektrizität leitenden Stoffen (also Metallen), deren Dimension klein gegen die Wellenlänge des Lichtes ist, diesen Neigungswinkel des Maximums der Polarisation aufweisen. Deshalb ist dieses Maximum auch an schon in der Koagulation begriffenen Goldsolen (von schwarzer Farbe) nicht mehr zu erkennen, weil hier die Teilchen eine viel größere Dimension angenommen haben.

Endlich hat The Svedberg[25]) nach der ersten seiner beim Silber eingehender beschriebenen elektrischen Zerstäubungsmethoden, die ihre Wirksamkeit in erster Linie der großen Vermehrung der Lichtbögen durch Anwendung feiner verteilten Materials zwischen den Elektroden verdankt, das Methyl- und Äthylalkosol des Goldes gewonnen, die eine blauviolette Farbe besitzen. Nach der zweiten Methode (Anwendung der Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums mit eingeschaltetem Glaskondensator) hat er dann noch das Isobutylalkosol dargestellt, welches in der Durchsicht dunkelviolett, im auffallenden Lichte schwarz erscheint, aber nur 28 Stunden beständig ist.

Es ist dann von vielen Forschern, die sich mit dem kolloiden Gold beschäftigt haben, auch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf das Goldhydrosol studiert worden. Wenn es auch dem Strome einen sehr starken Widerstand entgegensetzt, so tritt doch eine Veränderung ein, indem sich das Gold und das Dispersionsmittel gegeneinander verschieben.

Zunächst sind hier die Versuche Zsigmondys[5]) und Bredigs[23]) zu erwähnen. Nach diesen wandert das Gold im elektrischen Potentialgefälle nach der Anode, indem es sich dort als schwarzes Pulver abscheidet, welches beim Eintrocknen den Glanz metallischen Goldes annimmt. Hierbei hält eine zwischen die Elektroden geschaltete Pergamentmembran, so zwar, daß die Anode von Wasser, die Kathode von dem Goldhydrosol umgeben ist, die Wanderung des Goldes auf, es scheidet sich auf der Membran als schwarzes Pulver aus, ein Beweis, daß Gold als Kolloid auch bei der Wanderung durch den elektrischen Strom nicht imstande ist, durch ein anderes Kolloid zu diffundieren.

Was die Einwirkung des elektrischen Stromes auf das Blakesche und das nach Donau mit CO erhaltene Goldhydrosol[10]) betrifft, so ist bei Ausführung des Versuchs in einem Becherglase zwischen Gold- oder Platinelektroden keine Veränderung wahrzunehmen, dagegen tritt in einer U-Röhre zwischen Platinelektroden zunächst Entfärbung des Goldhydrosols im Kathodenraum mit scharfer Abgrenzung der Färbung, welche aber nie die Biegung des Rohres überschreitet, und Tieferfärbung der Flüssigkeit im Anodenraume ein. Nach längerer Zeit aber wird auch der Anodenraum aufgehellt, und es sammelt sich in der Biegung der Röhre eine dunkelrote Wolke an, welche mit Wasser wieder ein hochrotes Goldsol gibt, während an der Anode nur eine geringe Menge eines tiefdunklen Schlammes haften bleibt. Durch Einschaltung eines losen Asbestpfropfens in die Nähe der Anode komplizieren sich die Erscheinungen offenbar durch kapillarelektrische Wirkungen etwas, indem bei sonst gleichartiger Wanderung der Goldteilchen

schließlich die in der Rohrbiegung sich bildende Wolke von unten in den Asbest hineinwandert. Die Verhältnisse sind später von Blake in Gemeinschaft mit Whitney[26]) weiter eingehend studiert worden, indem diese Forscher in Röhren, die beiderseitig mit Goldschlägerhäutchen verschlossen waren und das Goldhydrosol enthielten, die Wanderung beobachteten, nachdem der Strom außen in Wasser, welches die Membran berührte, eingeleitet worden war. Es zeigte sich wieder im allgemeinen das Streben des Goldes nach der Anode, dann aber machten sich auch engegengesetzt gerichtete Kräfte bemerkbar. Offenbar tritt (vielleicht durch die Produkte der Elektrolyse) eine Umladung der ursprünglich negativ geladenen Goldteilchen in der Nähe der Anode ein, wodurch diese eigentümlichen Anhäufungserscheinungen in einfacher Weise ihre Erklärung finden würden. Die Wanderung des Goldes nach der Anode haben übrigens Whitney und Blake zur Reinigung des Goldhydrosols benutzt. Sie hatten gefunden, daß es durch Dialyse nicht möglich ist, das Hydrosol von Elektrolyten zu befreien, daß vielmehr dasselbe immer eine etwa fünfmal so hohe Leitfähigkeit behält, als dem verwendeten Leitfähigkeitswasser eigen ist. Da sich das Gold nun bei seiner elektrischen Wanderung auf der Membran als festes Hydrosol abscheidet, ließen sie es wiederholt gegen eine Membran aus Goldschlägerhäutchen wandern und nahmen den ausgeschiedenen Schlamm stets wieder in reinem Wasser auf. Auf diese Weise erhielten sie schließlich ein Hydrosol von ganz minimaler Leitfähigkeit, das reinste, welches bisher dargestellt werden konnte. Dann maßen sie ferner die Geschwindigkeit, mit der das Hydrosol des Goldes im elektrischen Stromgefälle wandert und fanden sie von gleicher Größenordnung wie die Wanderungsgeschwindigkeit einwertiger Ionen.

Auch Burton[27]) hat ähnliche Untersuchungen gemacht und die Wanderungsgeschwindigkeit bei einem Spannungsgefälle von 1 Volt pro Zentimeter zu $21{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm pro Sekunde ermittelt. Es ist ferner möglich, aus der Wanderungsgeschwindigkeit und der Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeit die Potentialdifferenz zwischen dieser und dem Metall zu berechnen, die natürlich abhängig von der Natur der Flüssigkeit ist. Desgleichen hat dieser Forscher eine Hypothese über das Zustandekommen der Ladung der Metallhydro- und -organosole aufgestellt, welche als Ergänzung der Billitzerschen Hypothese (siehe allgemeinen Teil) aufgefaßt werden kann. Er erklärt sie aus einer Aufnahme von Ionen und dann elektrolytische Abspaltung derselben aus dem jeweiligen Lösungsmittel (näheres im allgemeinen Teil). Ferner hat Burton den Radius der Goldteilchen im Hydrosole ähnlich wie Zsigmondy auf ultramikroskopischem Wege bestimmt und ihn zwischen 2 und $6 \cdot 10^{-5}$ cm ermittelt, also viel größer als Zsigmondy auf gleichem Wege und Ehrenhaft durch genaue Messung der Lichtabsorption gefunden hatten.

Das Gold läßt sich nun noch durch eine ganze Reihe anderer Reduktionsmittel in die rote Form und meist auch in den Hydrosolzustand überführen, aber in allen im folgenden zu besprechenden Fällen mischt sich dem Golde ein anderes Kolloid, oft herstammend aus dem angewandten Reduktionsmittel, bei, welches das Hydrosol des Goldes derart beeinflußt, daß dasselbe die Eigenschaften des zweiten Kolloids annimmt. Ein derartiger schon lange bekannter Stoff ist der Goldpurpur des Cassius, der erhalten wird durch Reduktion einer Aurichlorwasserstofflösung entweder mit reiner oder mehr oder weniger oxydierten (Zinnsesquichlorid) Lösung von Zinnchlorür, und

zwar zunächst im Gelzustand als purpurfarbener Niederschlag. Es war gleichfalls längst bekannt, daß dieser Niederschlag, solange er noch feucht ist, sich in Ammoniak zu einer roten Flüssigkeit auflöst, und diese Tatsache neben der Beobachtung, daß Quecksilber nicht imstande ist, dem Purpur Gold zu entziehen, wurde namentlich von Berzelius als Beweis dafür betrachtet, daß das Gold nicht als Metall, sondern als Oxydul in dem Präparate anzunehmen sei. Zwar ist von Fuchs[28]) schon darauf hingewiesen worden, daß wohl der Amorphismus des Präparates dafür verantwortlich zu machen sei, daß demselben durch Quecksilber das als Metall anwesende Gold nicht entzogen werden könne. Licht in die Natur des Goldpurpurs ist aber erst durch Arbeiten E. A. Schneiders[29]) gekommen, der zunächst denselben durch Zersetzung einer Gold-Silber-Zinnlegierung mit konzentrierter Salpetersäure als schwarzes Pulver darstellte, welches sich nach sorgfältigem Auswaschen mit rubinroter Farbe in Ammoniak löst. Diese ammoniakalische Lösung überließ er der Dialyse und bemerkte hierbei, daß wohl Ammoniak durch die Membran diffundiert, aber keine Spur der färbenden Substanz. Somit war der Beweis geliefert, daß in der roten Flüssigkeit ein Hydrosol vorliegt. In der Tat fand auch Schneider, daß Elektrolyte das Gel des Goldpurpurs aus der Flüssigkeit fällen. Dagegen konnte er das Hydrosol auf dem Wasserbade zu einer gelatinösen Masse eindunsten, welche sich in Wasser wieder vollkommen zu einer Flüssigkeit mit allen Eigenschaften des ursprünglichen Hydrosols auflöste. Aus dem Hydrosol wird nun durch Cyankalium unter Entfärbung der Flüssigkeit Aurokaliumcyanid gebildet, während wasserhaltiges Zinndioxyd als Gel ausfällt. Weiter ruft konzentrierte Salzsäure nur Farbenumschlag nach Violett hervor, und bei der Dialyse dieser Lösung hinterbleibt metallisches Gold als schwarzes Pulver auf der Membran, während durch dieselbe Zinnchlorid diffundiert. War hiermit schon im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht, daß der Goldpurpur aus einem Gemische von metallischem Golde und wasserhaltiger Zinnsäure besteht, so wurde von Schneider diese Ansicht noch weiter dadurch bestätigt, daß es ihm gelang, das Hydrosol des Goldpurpurs durch Reduktion einer Goldlösung mit Oxalsäure bei Gegenwart des Hydrosols des Zinndioxyds darzustellen. Bewiesen wurde indessen die Richtigkeit von Schneiders Auffassung über die Natur des Goldpurpurs durch die direkte Synthese desselben aus dem Hydrosol der Zinnsäure und dem des Goldes, welche von Zsigmondy[30]) ausgeführt wurde. Dieses Verfahren kann übrigens auch noch dazu dienen, Goldpurpursorten von beliebigem, ganz bestimmtem Goldgehalte und auch beliebiger Farbe, von rot durch violett bis blau darzustellen, je nachdem rote, violette oder blaue Goldhydrosole zur Darstellung gewählt werden. Durch Zsigmondys Untersuchungen wird auch verständlich, warum sich das Gel des Goldpurpurs in Ammoniak löst. Es löst sich übrigens auch in verdünnten Alkalien und stark verdünnter Salzsäure ebenso wie das von Zsigmondy durch Oxydation und gleichzeitige Hydrolyse des Zinnchlorürs dargestellte Hydrogel der Zinnsäure, mit anderen Worten: das Hydrosol des Goldes hat vollständig die Eigenschaften des Zinnsäurehydrosols angenommen, während es dem letzteren nur seine Farbe mitgeteilt hat. Daher wird das Hydrosol des Goldpurpurs durch Elektrolyte in ein Hydrogel gleicher Farbe umgewandelt, durch die Gegenwart der Zinnsäure bleibt die rote Farbe des Goldes auch bei der Gelatinierung erhalten, und dieses Gel wird ebenso wie die Zinnsäure selbst durch die genannten Reagenzien wieder peptisiert, während

das Goldhydrosol für sich allein durch Elektrolyte unter Farbenänderung in ein Gel übergeht, welches ohne weiteres nicht wieder durch diese Lösungen peptisiert werden kann.

Schon ehe die Natur des Cassiusschen Purpurs bekannt war, ist nun von Max Müller[31]) eine ganze Reihe von Substanzen dadurch mit Gold rot gefärbt worden, daß er in Gegenwart derselben Goldlösungen mit einem Reduktionsmittel behandelte oder auch Goldoxyd im Gemenge mit einem anderen Oxyde erzeugte und jenes durch Glühen reduzierte. Durch die letzte der genannten Reaktionen gelingt es z. B. leicht, Magnesiumoxyd rot zu färben. Es wird viel MgO mit verdünnter Goldchloridlösung erhitzt, wodurch nach:

$$x\,MgO + 2\,HAuCl_4 = 4\,MgCl_2 + Au_2O_3 + H_2O + (x-4)\,MgO$$

Goldoxyd entsteht. Man filtriert, wäscht und glüht schließlich den Niederschlag. Je nach der verwendeten Goldmenge färbt sich derselbe mehr oder weniger intensiv rot. Durch Reduktion von Goldlösungen, die Bariumsulfat, Calciumphosphat, Calciumcarbonat, Zinkoxyd oder Bleioxyd enthalten, mittels Oxalsäure oder Traubenzucker färben sich die genannten Körper violett bis rot. Beim Glühen wird die Farbe meist noch feuriger und reiner rot. Aluminiumoxyd wird ebenfalls prachtvoll rot, wenn Aluminiumchloridlösung, die Goldchlorid enthält, mit Traubenzucker und Pottasche bis zur alkalischen Reaktion versetzt und zum Sieden erhitzt wird. Auch Zinndioxyd kann man auf analoge Weise färben, und es ist so möglich, einen Cassiuspurpur von stets gleicher Farbe und Goldgehalt darzustellen.

Dann ist es Küspert[32]) gelungen, durch Reduktion von Goldlösungen mit Formaldehyd in Gegenwart von verdünnter Wasserglaslösung hochrote, bräunliche, blaue und grünblaue Goldhydrosole beim Erhitzen zu erhalten. Hierbei erscheint die Flüssigkeit um so röter, je weniger Goldchlorid angewendet wird, und zeigt bei einem größeren Gehalte an Gold mehr violette bis blaue Farbtöne. Die Hydrosole sind viel goldreicher als z. B. die nach Zsigmondy dargestellten, sind aber doch sehr beständig. Es ist kein Zweifel, daß die in der Wasserglaslösung hydrolytisch abgespaltene Kieselsäure die Rolle des Schutzkolloids dem Goldhydrosol gegenüber spielt. (Vgl. übrigens die von Küspert dargestellten analogen Silberhydrosole und die Ansicht Hanriots über die Natur derselben S. 744).

Ferner ist es Donau[33]), wie ja gar nicht anders zu erwarten, gelungen, die Boraxperle, also ein Glas ebenso durch Gold rot zu färben, wie das Goldrubinglas. Er hat diese Erscheinung in erster Linie dazu benutzt, kleine Mengen Gold auch in Lösung nachzuweisen; sie ist so empfindlich, daß noch 0,025 μg (= 0,000025 mg) sich durch eine deutliche Färbung der Perle erkennen lassen. Die Reaktion geht so vor sich, daß kleine Goldmengen die Boraxperle zunächst rubinrot färben, die Färbung sich aber bei längerem Glühen der Schmelze in blau, gräulichblau, endlich farblos verwandelt, während größere Goldmengen im auffallenden Lichte leberartige, im durchfallenden blaue Färbung der Perle hervorrufen. Schon 6 Proz. des Goldes an Platin, welches die Perle bräunlich färbt, verdecken die Reaktion der Perle auf Gold. Silber färbt zwar ebenfalls, aber die gelbe Färbung verschwindet bei längerem Erhitzen viel schneller als die rote Goldfarbe, so daß das Silber nicht die Erkennung von Gold stört.

Endlich ist in dieser Hinsicht noch eine höchst originelle Methode zur Darstellung mit Gold rotgefärbter Oxyde von Moissan[34]) zu nennen. Dieser

fand, daß bei Destillation von Goldzinnlegierungen der Cassiussche Goldpurpur entsteht. Auf gleiche Weise ist es möglich, Siliciumoxyd, Zirkonoxyd, Magnesiumoxyd, Calciumoxyd, Aluminiumoxyd durch Gold purpurn zu färben, so daß hiermit die allgemeine Anwendbarkeit der Methode erkannt ist.

Es ist also ein leichtes, erstens mit Hilfe von anorganischen Schutzkolloiden allerart (dieselben wirken aber nur dann so, wenn sie gleichen Ladungssinn wie das Goldhydrosol tragen) Goldhydrosole zu erzeugen, und zweitens alle möglichen amorphen Stoffe, ja vielleicht sogar schwerlösliche kristallinische Körper, die ebenfalls selbst eine feine Verteilung haben (z. B. $BaSO_4$), durch Gold rot zu färben. Es tritt eben dann die rote Farbe des Goldes auf, wenn es in äußerst feiner Verteilung, gleichgültig, ob es in Wasser, in Gläsern oder organischen Flüssigkeiten, oder ob es in festen Körpern, Oxyden und anderen Stoffen, enthalten ist, auch wenn es in einzelnen Fällen nicht möglich ist, Hydrosole zu gewinnen.

Eine noch größere Schutzwirkung dem Goldhydrosol gegenüber zeigen aber organische gleichgeladene Hydrosole, sei es, daß dieselben nachträglich zugebracht werden, oder dem angewendeten Reduktionsmittel entstammen. Das hat schon Lobry de Bruyn[34a]) erkannt, insofern es ihm leicht gelang, bei Gegenwart von Gelatine durch Reduktion von Goldlösung eine rote Flüssigkeit zu erhalten.

In erster Linie ist hier das Paalsche[35]) Präparat zu nennen. Diesem Forscher ist es gelungen, Hühnereiweiß durch Kochen mit Natronlauge derart zu spalten, daß dieses unter Abgabe von Ammoniak und Bildung von wenig Schwefelnatrium ein Gemenge der Natriumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure gibt. Beim Ansäuern der Lösung fällt unter Schwefelwasserstoffentwickelung die Protalbinsäure direkt aus, während die Lysalbinsäure in Lösung bleibt und mit Alkohol daraus gefällt werden kann. Die Salze der Säuren geben mit Aurichlorwasserstofflösung goldhaltige Niederschläge, von denen nur der der Lysalbinsäure in Natronlauge löslich ist. Fügt man aber den Natriumsalzen zuerst Natronlauge und dann das Goldsalz hinzu, so entsteht kein Niederschlag; bei längerem Stehen schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden, tritt die rote Farbe des Goldhydrosols in die Erscheinung, und die Reduktion des Goldsalzes kann durch sehr langes Erhitzen zu Ende geführt werden. Bei der Dialyse der entstandenen Flüssigkeit geht außer Natronlauge nur dann Gold mit durch die Membran, wenn die Reduktion noch nicht beendet, d. h. noch kristalloides Goldsalz in der Lösung vorhanden ist, nie aber weist das Dialysatorwasser die rote Goldfarbe auf. Aus der dialysierten Flüssigkeit läßt sich durch Zusatz von Alkohol oder vorsichtiges Eindunsten zunächst auf dem Wasserbade dann im Vakuum ein festes Hydrosol gewinnen, welches auch nach jahrelangem Aufbewahren oder Erhitzen auf 100° noch das ursprüngliche flüssige Hydrosol zurückbildet. Das Paalsche Goldhydrosol ist auch gegen Elektrolyte im allgemeinen sehr beständig, nur Chlorkalium fällt nach längerer Zeit ein blauschwarzes Gel, welches auch durch Alkalien nicht wieder peptisiert wird. Bei sehr goldreichen Präparaten hat auch Chlornatrium die gleiche Wirkung. Säuren dagegen fällen ein Gel, welches durch Alkalien wieder peptisiert wird. Essigsäure z. B. erzeugt in dem dialysierten Hydrosol einen Niederschlag, welcher auch noch nach dem Trocknen bei 100° in Alkalien löslich ist. Dabei bleibt durch die Essigsäurebehandlung ein geringer Teil der organischen

Substanz ungefällt, so daß durch diese Manipulation das Präparat an Gold angereichert wird. Paal gelang es so, unter Zuhilfenahme von Hydrazinhydrat zur Unterstützung der Reduktionswirkung der Lysalbin- oder Protalbinsäure, Präparate bis zu einem Gehalte von 93,4 Proz. Gold darzustellen. Der Grund für das geschilderte Verhalten des Paalschen Goldhydrosols Säuren gegenüber ist einfach darin zu suchen, daß sich das Gold in Mischung mit dem organischen Schutzkolloid, der Lysalbin- oder Protalbinsäure oder deren kolloiden Salzen und deren Oxydationsprodukten befindet, und infolgedessen selbst die Eigenschaften dieser Kolloide angenommen hat.

Später ist es dann Henrich[36]) gelungen, mit Hilfe mehrwertiger Phenole als Reduktionsmittel, verschieden gefärbte Goldhydrosole darzustellen, bei denen aber ebenfalls die angewandten Reduktionsmittel und vor allem ihre offenbar sehr hochmolekularen Oxydationsprodukte die Rolle der Schutzkolloide spielen. Am geeignetsten zu diesem Zwecke haben sich Brenzkatechin und Hydrochinon erwiesen, und es entstehen, wenn man in schwach alkalischer, sehr stark verdünnter Lösung (z. B. $^1/_{1000}$ n $HAuCl_4$ und $^1/_{100}$ n Brenzkatechin) die Reduktion durch Erhitzen herbeiführt, violette, ja auch rein rote, auch im auffallenden Lichte klar erscheinende Hydrosole, die sich durch Dialyse reinigen, zum Sieden erhitzen und sogar gefrieren lassen, ohne daß Gelbildung eintritt. Auch hier läßt sich durch vorsichtiges Eindunsten des dialysierten Hydrosols auf dem Wasserbade ein purpurfarbenes festes Hydrosol darstellen. In demselben ist ein Gehalt an Kohlenstoff nachweisbar, ein Beweis für die Gegenwart eines organischen Schutzkolloids. Dessen Schutzwirkung ist aber im Vergleiche mit der der Paalschen Schutzkolloide gering, da Elektrolyte sofort gelbildend wirken. In dieser Beziehung wirken im allgemeinen Salze stärker als Säuren, am kräftigsten aber Chlorzink- und Chlorbariumlösung. Wird die Reduktionsreaktion von vornherein in schwach saurer Lösung, also mit Aurichlorwasserstoffsäure durchgeführt, so entstehen keine roten, sondern blaue und grüne, ziemlich stark getrübte Goldsole. Die Henrichschen Versuche sind dann von Garbowski[37]) noch auf einige weitere Phenole (Pyrogallol und Resorcin) und Phenolsäuren (Tannin z. B.) mit gleichem Erfolge ausgedehnt worden. Auch erwähnt Donau[38]), daß beim Eingießen von verdünnter Goldlösung in ein Glas, welches mit einer Tanninlösung ausgespült wurde, sofort die bekannte purpurfarbene Flüssigkeit, die also das Goldhydrosol enthält, entsteht.

Das Verhalten der Henrichschen, überhaupt der mit einigen organischen Schutzkolloiden dargestellten Goldhydrosole hat nun Hanriot[39]) Gelegenheit gegeben, seine Ansicht über derartige Kolloidgemische, die er als komplexe Verbindungen angesehen wissen will, darzulegen. Seine Ansicht ist aber beim kolloiden Golde ebenso falsch, wie sie es in betreff des kolloiden Silbers ist. Es sei deshalb hier nur auf die diesbezüglichen ausführlichen Erörterungen beim kolloiden Silber hingewiesen (S. 744).

Nun muß noch des Donauschen[38]) Verfahrens des Goldnachweises in Lösungen mit Hilfe von Seide Erwähnung geschehen, da dieses auch auf Erzielung einer höchst feinen Verteilung des metallischen Goldes auf einem organischen Kolloid, der Seide, beruht. Allerdings wird zu dem Zwecke die Seide erst noch mit Zinnchlorür gebeizt, dem außerdem Pyrogallol zugemischt wurde, so daß außer Gold in der Seide nach Beendigung der Reduktion auch noch Zinnsäure enthalten ist, also der Cassiussche Goldpurpur. Die

Reaktion auf Gold ist ungemein empfindlich, sie übertrifft die bisherigen Methoden um das Hundertfache, aber manche Stoffe verhindern die Entstehung der Rotfärbung der Seide durch Gold. Solche Stoffe sind die freien Halogene, dann Alkalien und andere Basen, arsenige und Arsensäure, Brechweinstein, Antimonate, Kieselsäure und konzentrierte Mineralsäuren. Magnesium und Erdalkalisalze verwandeln die rote Goldfarbe in fleischrot, Eisenoxydsalze in blaugrau. Zwar färben Silbersalze unter den gleichen Verhältnissen die Seide gelb, diese Färbung wird aber von der Goldfarbe verdeckt. Platin gibt für sich allein schon eine schwarze Färbung der Seide.

Schon wiederholt ist darauf hingewiesen worden, daß andere Kolloide das Hydrosol des Goldes beständiger machen, wenn sie selbst beständiger als das des Goldes sind und gleichen Ladungssinn wie dieses tragen. Die Schutzwirkung hängt nun ganz von der Natur des betreffenden Kolloids ab. Hierdurch ist Zsigmondy[40]) darauf gebracht worden, direkt mit Hilfe des Goldhydrosols andere Hydrosole auf ihre Beständigkeit Elektrolyten gegenüber (Schutzwirkung auf das Goldsol) zu prüfen und hat „Goldzahl „die Zahl von Milligrammen des anderen Kolloids genannt, welche eben nicht „mehr ausreicht, um 10 ccm einer gutbereiteten hochroten Goldlösung, welche „0,0053—0,0058 Proz. Au enthält, vor dem sofortigen, oder kurze Zeit nach „Zusatz von 1 ccm Kochsalzlösung (von 1,07 spez. Gew.) eintretenden Farben- „umschlag in violett oder dessen Nuancen zu bewahren“. Hiernach hat Zsigmondy die Kolloide in vier Klassen geteilt, von denen die erste die wirksamsten Kolloide, also die mit kleinster Goldzahl 0,005—0,01 enthält, die vierte die unwirksamen Kolloide, also mit der Goldzahl ∞ umfaßt. Immerhin muß man sich bewußt bleiben, daß nur bei solchen Kolloiden die Bestimmung der Goldzahl möglich ist, welche, wie das Gold im Hydrosolzustande, anodische Konvektion besitzen, da solche mit kathodischer Konvektion, wie Ferrihydroxyd, schon beim bloßen Mischen mit dem Goldhydrosol Niederschläge geben würden. Am besten eignet sich die Goldzahl deshalb zur Unterscheidung organischer Kolloide, und ist in dieser Absicht auch schon zur Charakterisierung verschiedener Eiweißarten von Schulz und Zsigmondy[41]) angewendet worden.

Kolloides Aurooxyd. Es ist schon von Berzelius, später von Figuier und endlich von Krüß[42]) erkannt worden, daß Goldoxydul in kaltem Wasser mit blauer Farbe löslich, in heißem dagegen unlöslich ist. Es lag nahe, hierin eine kolloide Lösung zu vermuten. Vanino[43]) hat dies bestätigt, indem Kieselgur und Bariumsulfat die Flüssigkeit entfärbt und ein Pukallsches Tonfilter die gefärbte Substanz bei Filtration der Flüssigkeit zurückhält. Daß aber nicht ein Hydrosol des metallischen Goldes vorliegt, hat Vanino dadurch erkannt, daß durch HCl ein Teil des Goldes in Lösung geht. Auch liegt das Lichtabsorptionsmaximum für die vorliegende Flüssigkeit bei $\lambda = 587\,\mu\mu$, während ein durch Alkohol gewonnenes Goldhydrosol ein Maximum der Lichtabsorption bei $\lambda = 535\,\mu\mu$ aufweist.

Kolloides Aurosulfid. E. A. Schneider[44]) hat durch Sättigung einer Lösung von Aurocyanid in der gerade ausreichenden Menge Cyankaliumlösung mit Schwefelwasserstoff, vorsichtiges Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure unter schwacher Erwärmung bis zur Bildung einer braunen Trübung und nachfolgender Dialyse das Hydrosol des Aurosulfids neben wenig ausgeschiedenem Gel erhalten können.

Kolloides Auroaurisulfid. Winssinger[45]) hat zuerst durch Umsetzung einer höchst verdünnten Lösung von Aurichlorwasserstoff mit Schwefelwasserstoff und nachfolgende Dialyse der erhaltenen Flüssigkeit das Hydrosol des Auroaurisulfids erhalten. Dasselbe besitzt braune Farbe und ist sehr unbeständig, kann z. B. nicht ohne Gelatinierung durch Papier filtriert werden. Für sich hält es sich längere Zeit, enthält aber naturgemäß nur sehr wenig Sulfid.

E. A. Schneider[44]) hat es in bedeutend konzentrierterer Form durch die Anätzungsmethode aus dem Gel dargestellt. Zu dem Zwecke hat er das Gel des Auroaurisulfids mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen von Cyankalium- oder Kaliumpolysulfidlösungen digeriert und den ungelöst gebliebenen Niederschlag gegen Wasser dialysiert. Dabei geht dieser Rückstand fast vollkommen in das dunkelbraun gefärbte Hydrosol über, ein geringer Rest kann durch Dekantation entfernt werden. Das Alkosol des Auroaurisulfids endlich erhielt Schneider[46]) durch Mischen des Hydrosols mit seinem dreifachen Volumen Alkohol und nachfolgende Dialyse der Mischung gegen absoluten Alkohol unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit. Nach 26tägiger Dialyse zeigte das Sol die Zusammensetzung 98,90 Proz. C_2H_5OH; 0,067 Proz. Au_2S_2 und 1,03 Proz. H_2O. Das Alkosol besitzt dieselbe Farbe wie das Hydrosol, ist aber beständiger als dieses.

Literatur.

1) Faraday, Ann. Phys. **101**, 383, 1857; Phil. Trans. **1857**, 154.
2) Knaffl, Dingl. polytechn. Journ. **168**, 191, 1863.
3) Winkler, Ber. **22**, 893, 1889.
4) Carey Lea, Sill. Amer. Journ. (4) **3**, 64, 1897; Ztschr. anorg. Chem. **13**, 446 bis 448, 1897.
5) Zsigmondy, Ann. Chem. **301**, 29, 1898; Ztschr. analyt. Chem. **40**, 710, 1902.
6) Vergleiche auch Zsigmondys Monographie: Zur Erkenntnis der Kolloide. Einleitung und Seite 64 ff., 1905.
7) Gutbier, Ztschr. anorg. Chem. **31**, 448—450, 1902.
8) Gutbier, Ztschr. anorg. Chem. **32**, 348—349, 1902.
9) Gutbier u. Resenschenk, Ztschr. anorg. Chem. **39**, 112—114, 1904.
10) Blake, Sill. Amer. Journ. (4) **16**, 381—387 und 433—441, 1903.
11) Whetham, Philos. Mag. (5) **48**, 474—477, 1899; Ztschr. phys. Chem. **32**, 637, 1900.
12) Zsigmondy u. Siedentopf, Ann. Phys. (4) **10**, 1—39, 1903.
13) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 100.
14) Brunck, Ann. Chem. **327**, 240—250, 1905.
15) Donau, Monatsh. f. Chem. **26**, 525—530, 1905.
16) Vanino u. Hartl, Ber. **37**, 3620, 1904.
17) Vanino, Ber. **38**, 463—466, 1905.
18) Vanino u. Hartl, Ber. **39**, 1695—1704, 1906.
19) Zsigmondy, Ztschr. phys. Chem. **56**, 65—76, 1906.
20) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 128 ff.
21) Castoro, Ztschr. anorg. Chem. **41**, 126—131, 1904.
22) W. Biltz, Nachr. d. K. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen (math. phys. Klasse) **1906**, Heft 2, S. 6—8.
23) Bredig, Anorganische Fermente, S. 24—30 und S. 63 ff.
24) Ehrenhaft, Wien. Anz. **39**, 241, 1902; Wien. Ber. **112**, 182—211, 1903.
25) The Svedberg, Arkiv f. Kemi usw. Band **2**, No. 14, S. 6 und No. 21, S. 11; Ber. **38**, 3616, 1905 und **39**, 1705, 1906.
26) Withney u. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1339—1387, 1904.
27) Burton, Philos. Mag. (6) **11**, 425—447, 1906.

28) Fuchs, Journ. prakt. Chem. (1) **5**, 318, 1835.
29) Schneider, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 80—83, 1894.
30) Zsigmondy, Ann. Chem. **301**, 361, 1898.
31) Müller, Journ. prakt. Chem. (2) **30**, 252, 1884.
32) Küspert, Ber. **35**, 4071, 1902.
33) Donau, Monatsh. f. Chem. **25**, 913—918, 1904.
34) Moissan, Compt. rend. **141**, 977—983, 1905.
34a) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. des Pays-Bas **19**, 236, 1900.
35) Paal, Ber. **35**, 2236, 1902.
36) Henrich, Ber. **36**, 609, 1903.
37) Garbowski, Ber. **36**, 1215, 1903.
38) Donau, Monatsh. f. Chem. **25**, 545—554, 1904.
39) Hanriot, Compt. rend. **138**, 1044—1046, 1904.
40) Zsigmondy, Ztschr. analyt. Chem. **40**, 697, 1902.
41) Schulz u. Zsigmondy, Beitr. z. chem. Physiolog. u. Patholog. **3**, 137 bis 160, 1902.
42) Krüß, Ann. Chem. **237**, 283, 1887.
43) Vanino, Ber. **38**, 462—463, 1905.
44) Schneider, Ber. **24**, 2241—2247, 1891.
45) Winssinger, Bull. soc. chim. **49**, 452—457, 1888.
46) Schneider, Ber. **25**, 1164—1167, 1892.

Abgeschlossen Dezember 1907. Lottermoser.

Nachträge.

Lithium.

(S. 126, 129, 143.)

Die große Siedepunktserhöhung von Methyl- und Äthylalkohol durch LiCl, LiBr und $LiNO_3$ deutet auf Bildung von Alkoholaten dieser Salze (Jones und Mc. Master, Amer. Chem. Journ. **35**, 316, 1906). Dieselben Forscher haben auch die Leitfähigkeit und Viskosität der Lösungen von LiBr in Lösungsmittelgemischen untersucht (Amer. Chem. Journ. **36**, 325, 1906; Zeitschr. physik. Chem. **57**, 257, 1906), ferner Jones und Bingham die Leitfähigkeit und Viskosität der Lösungen von $LiNO_3$ in Gemischen von Aceton mit Methylalkohol, Äthylalkohol und Wasser (Amer. Chem. Journ. **34**, 481, 1905; Ztschr. physik. Chem. **57**, 193, 1906).

Natrium.

Natriumfluorid (S. 220). Schmelzpunkt 992,2°; Schmelzwärme 186,1 cal pro g.

Natriumchlorid (S. 226). Schmelzpunkt 804,1°; Schmelzwärme 123,5 cal pro g. Spezifische Wärme im festen Zustande zwischen 20° und 775° 0,2373, im flüssigen Zustande zwischen 839° und 932° 0,2724.

Das Schmelzdiagramm der Gemische von NaCl + NaF ergibt keinen Hinweis auf die Existenz von Mischkristallen oder Verbindungen; die Schmelzpunktsdepression entspricht anscheinend der aus der Schmelzwärme berechneten, ohne Anzeichen einer Dissoziation. Das Eutektikum erstarrt bei 679,8° und besteht aus 72,5 Proz. NaCl und 27,5 Proz. NaF.

(Plato, Ztschr. physik. Chem. **55**, 721, 1906; **58**, 350, 1907.)

Kupfer.

Kupfermetall (S. 483 ff). Kompressibilität. Mittlere elastische Volumänderung pro Megabar pro Volumeneinheit, zwischen 100 und 500 Megabar, $= 0{,}54 \cdot 10^{-6}$ (1 Megabar = 0,987 Atmosphäre). (Richards, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 519, 1907; Ztschr. physik. Chem. **61**, 77, 171, 1908.)

Früher bestimmte Buchanan (Proc. Roy. Soc. **73**, 296, 1904) die lineare Kompressibilität pro Atmosphäre pro Längeneinheit, zwischen 195 und 283 Atmosphären, zu $0{,}288 \cdot 10^{-6}$.

Elastizitätsmodul. E = 12500 kg qmm bei 16,1°—16,4°. Längs-

dilatation für 1 kg Belastung $= 0{,}7123 \cdot 10^{-6}$ (Grüneisen, Ann. d. Physik [4] **22**, 801, 1907).

Wärmeleitfähigkeit. $k = 0{,}906$ bei 75° (C. G. S.-Einheiten). Die Temperaturleitfähigkeit $a^2 = 1{,}120$ bei 75°. Zwischen k und a^2 besteht die Beziehung $a^2 = \frac{k}{\varrho c}$, wo ϱ = Dichte und c = sp. Wärme (Glage, Ann. d. Physik [4] **18**, 904, 1905).

Härte. Messungen nach der Methode von Brinell (Eindringungswiderstand einer gehärteten Stahlkugel). Folgende Zahlen bedeuten Werte der Belastung in kg/qmm der Eindrucksfläche:

Pb	Sn	Al	Zn	Au	Sb	Ag	Cu	Stahl
5,7	14,5	38,0	46	48	55	59	74	107—232

(Kürth, Physik. Ztschr. **8**, 417, 1907).

Einfluß von Verunreinigungen auf die physikalischen Eigenschaften. Vergl. Lewis (Engineering, Dec. 4, 1903) und Kroupa (Chem. Centralbl., 1904 II, 623).

Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen. Spezifischer Widerstand $\varkappa$ (in „absoluten" elektromagnetischen Einheiten) bei der Temperatur t°:

$\varkappa$:	4093	3941	3797	3659	3512	3322	3207	3045	2888	2730
t:	400°	375°	350°	325°	300°	275°	250°	225°	200°	175°

$\varkappa$:	2565	2403	2249	2083	1921	1759	1577	1418	1251	1057
t:	150°	125°	100°	75°	50°	25°	0°	—25°	—50°	—75°

$\varkappa$:	904	723	558	391	302
t:	—100°	—125°	—150°	—175°	—189°

(Niccolai, Rend. real. Accad. Lincei [5] **16** (I), 906, 1907).

Absorption des Kupfermetalls im Infrarot. Über Messungen im Gebiet 0,486—2,030 μ vergl. Javal (Ann. chim. phys. [8] **4**, 137, 1905).

Kupferspiegel. Durch Reduktion von $CuCl_2$-Lösung vermittels aromatischer Hydrazine lassen sich auf gut gereinigten Glasoberflächen glänzende Kupferspiegel erzielen (Chattaway, Chem. News **96**, 85, 1907).

Kathodische Überspannung für H_2-Entwicklung an Cu. Bei 12° und einer Stromdichte von 0,1 Amp/qcm ist die kathodische Überspannung in 2-normaler H_2SO_4-Lösung 0,79 Volt. In bezug auf Kleinheit dieser Überspannung steht Cu dem Ni und platinierten Pt am nächsten (Tafel, Ztschr. phys. Chem. **50**, 641, 1905).

Wirkung von Kolloiden auf die kathodische Abscheidung von Cu (S. 481). Gummi und Stärke sind ohne merkliche Wirkung, während in saurer Lösung Eiweiß und Gelatine je nach den Bedingungen gestreifte, warzenförmige, oder glänzende Niederschläge erzeugen. Wahrscheinlich wirken Eiweiß und Gelatine als Schutzkolloide und bilden in saurer Lösung mit dem als Kolloid abgeschiedenen Cu stabile, positiv geladene Kolloidkomplexe, welche elektroendosmotisch gegen die Kathode gepreßt werden (Müller und Bahntje, Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 317, 1906).

Absorption von Wasserstoffgas (S. 564). Cu-Draht absorbiert von 400° ab geringe mit der Temperatur zunehmende Mengen H_2. Beim Abkühlen werden nur 0,05 Volumina H_2 zurückgehalten. Cu-Pulver hält nach dem Erhitzen und Abkühlen in H_2 0,5—0,8 Volumina des Gases zurück. Die meisten in der Literatur vorkommenden Angaben sind zu hoch (Sieverts,

Ztschr. phys. Chem. **60**, 129, 1907, woselbst eine sehr ausführliche Literaturzusammenstellung zu finden ist).

Lösungsgeschwindigkeit in wäßriger HNO_3-Lösung (S. 561). Nitrate von Na, Li, Ca, Sr, Mg, Cd, Zn und Cu besitzen eine ausgesprochene beschleunigende Wirkung, während die Nitrate von Rb und Cs hemmend wirken. KNO_3 wirkt ein wenig hemmend. Diese Tatsachen erklären sich wahrscheinlich durch Bindung von Wasser oder HNO_3 seitens der Nitrate, wodurch die aktive Masse der Säure im einen Fall vergrößert, im andern verringert wird (Rennie, Higgin und Cooke, Journ. Chem. Soc. **93**, 1162, 1908).

Cupriion (S. 497). Leitfähigkeit. Vergl. Kohlrausch und Grüneisen, Sitzber. Akad. Wiss. Berlin 1904, S. 1215, und Kohlrausch, Ztschr. f. Elektrochem. **13**, 333, 1907.

Cuprojodid (S. 520, 582). Ionengleichgewicht $Cu^{\cdot\cdot} + J' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + J$. Entsprechend diesem Gleichgewichte lassen sich die Reaktionen

$$2\,CuJ + 2\,CuCl_2 \rightleftarrows 4\,CuCl + J_2$$
$$2\,CuJ + 2\,CuBr_2 \rightleftarrows 4\,CuBr + J_2$$

in beidem Sinne ausführen. Arbeitet man in der Wärme mit Wegdestillation des Jods, so gehen die Reaktionen von links nach rechts. Läßt man umgekehrt eine Lösung von Jod in Xylol auf kalte Lösungen von CuCl oder CuBr in Alkalichlorid- oder -bromid-Lösung einwirken, so kehren sich die Reaktionen um (Barbieri, Rend. real. Accad. Lincei [5] **16** (I), 528, 1907).

CuJ. Die Reaktion $CuCl_2$ (fest) $+ 2\,HJ \longrightarrow CuJ$ (fest) $+ 2\,HCl + J_2$ läßt sich in trockenem System durch die Einwirkung von trockenem gasförmigen oder flüssigen HJ ausführen. Es bildet sich kein CuJ_2 (Guichard, Compt. rend. **144**, 1430, 1907).

Cuprocyanid-Phenylhydrazin (S. 538).

$CuCN \cdot C_6H_5NH \cdot NH_2$. Isoliert durch direkte Einwirkung der Bestandteile. Glänzende Schuppen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung von Luftsauerstoff und Entwicklung von Stickstoff zersetzen (Struthers, Proc. Chem. Soc. **21**, 95, 1905).

Cuprosulfid (S. 585). Reduktion von CuS zu Cu_2S auf nassem Wege. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad erfolgt die Reaktion:

$$2\,CuS + Na_3AsO_3 \longrightarrow Cu_2S + Na_3AsSO_3$$

(Weinland und Storz, Ztschr. anorg. Chem. **56**, 429, 1908).

$4\,Cu_2S \cdot K_2S$. Vergl. Ditte (Ann. chim. phys. [8] **12**, 229, 1907).

Cuprichlorid und **Cuprinitrat**. Gefrierpunktsdepressionen und Dichten von wäßrigen $CuCl_2$- und $Cu(NO_3)_2$-Lösungen (m = Mol/Liter, Δ = Gefrierpunktsdepression, i = van't Hoffs Faktor):

$CuCl_2$ (vergl. S. 596).

m	Δ	Δ/m	i	Sp. Gew. bei 20°
0,01	0,05703	5,7030	....	1,001208
0,05	0,24944	4,9888	2,6821	1,006370
0,075	0,37075	4,9433	2,6576	1,009264
0,100	0,48665	4,8665	2,6164	1,012614
0,25	1,2237	4,894	2,6316	1,030991
0,50	2,669	5,338	2,8701	1,051479
0,75	4,245	5,661	3,0436	1,090912
1,00	5,994	5,994	3,2228	1,120249
1,50	10,105	6,737	3,6220	1,177618
2,0	15,294	7,647	4,1112	1,234551

$Cu(NO_3)_2$ (vergl. S. 630).

m	Δ	Δ/m	i	Sp. Gew. bei 20°
0,01	0,05736	5,7365	3,0841	1,001504
0,025	0,13852	5,5401	2,9785	1,004076
0,05	0,25540	5,1081	2,7463	1,007859
0,075	0,36979	4,9306	2,6508	1,011715
0,25	1,221	4,885	2,6264	1,040290
0,50	2,589	5,178	2,7841	1,07723
0,75	4,190	5,587	3,0039	1,11469
0,935	5,512	5,895	3,1696	1,14262
1,50	10,284	6,856	3,6861	1,22618
2,0	16,89	8,44	4,5419	1,29262

(Jones und Pearce, Amer. Chem. Journ. **38**, 683, 1907).

Elektrische Leitfähigkeit von $CuCl_2$ in gemischten Lösungsmitteln (vergl. S. 592). Leitfähigkeitsmessungen in Gemischen von

$$C_2H_5OH + H_2O, \quad CH_3OH + H_2O \quad \text{und} \quad C_2H_5OH + CH_3OH.$$

(Jones und Veazey, Ztschr. phys. Chem. **61**, 657, 1908).

Komplexe **Cupri**-Glykokoll-**Sulfate** (S. 534). Über die Natur der komplexen Verbindungen, welche beim Zusatz von Glykokoll zu einer wäßrigen $CuSO_4$-Lösung entstehen, vergl. Barker, Trans. Faraday Soc. **3**, Febr. 1908.

Die **Farbe der Cuprisalze** in wäßriger Lösung (S. 576). Über dieses Thema haben neulich Sidgwick und Tizard (Journ. Chem. Soc. **93**, 187, 1908) eine sehr interessante Studie veröffentlicht. Aus quantitativen kolorimetrischen Messungen ziehen sie den Schluß, daß verschiedene Cuprisalze schwacher einbasischer organischer Säuren innerhalb der Verdünnungen etwa $v = 4$ bis $v = 40$ zwei blaufärbende Bestandteile von verschiedener Extinktion enthalten, welche wahrscheinlich CuA_2 und $CuA^{\cdot}$ sind (A = einwertiges organisches Anion). In diesem Konzentrationsgebiet fände danach hauptsächlich die Dissoziation $CuA_2 = CuA^{\cdot} + A'$ statt.

J. Hildebrand (Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 349, 1908) bestätigte an $CuSO_4$-Lösungen bis aufwärts zu 0,4 n durch spektrophotometrische Messungen die scharfe Gültigkeit des Gesetzes der Proportionalität von Konzentration und Absorption.

Kupfergläser (S. 663). Kupferrubinglas. Ein Vergleich der beobachteten Lichtabsorption von Kupferrubinglas mit der für kleine im Glas verteilte Kupferkugeln berechneten zeigt, daß das Kupferrubinglas seine Farbe der Anwesenheit von kleinen Kugeln Kupfermetalls verdankt (Garnett, Proc. Roy. Soc. **76 A**, 370, 1905).

Theorie der Entstehung des Aventuringlases. Nach Auger (Compt. rend. **144**, 422, 1907) enthält das Glas bei hoher Temperatur Cuprosilicat, daß sich beim Abkühlen in Cuprisilicat und metallisches Kupfer umwandelt. Danach wäre die Entstehung des Aventuringlases ein Fall des durch Temperaturänderung verschobenen Ionengleichgewichts $2Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$. Die grünliche Farbe soll eine durch das Vorhandensein von Cuprisilicat und Eisensilicat bewirkte Mischfarbe sein, während das fein verteilte metallische Kupfer den gelben Glanz verursacht. Im Aventuringlas hat Auger 1,3 Proz. metallischen Kupfers und 2 Proz. Cuprisilicat gefunden.

Literatur. Zu Nr. 243: Jones und Bassett, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 576, 1905.

Silber.

Silberion (S. 674). Das elektrochemische Potential ist nach den neuen, anscheinend sehr genauen Messungen von G. N. Lewis (Ztschr. phys. Chem. **55**, 473, 1906) bei 25°

$$Ag \mid 1\,n\,Ag^{\cdot} \mid N.E. = +0{,}515\ \text{Volt},$$

d. h. das Normalpotential gegen $H_2 \mid 1\,n\,H^{\cdot}$ wäre

$$Ag \mid 1\,n\,Ag^{\cdot} = +0{,}798\ \text{Volt},$$

wobei fein verteiltes, durch Ag_2O-Dissoziation hergestelltes Silber als Elektrode diente. Kompaktes Metall, elektrolytisch versilbert, fand sich ca. 0,01 Volt abweichend (edler.)

J. Neustadt (Breslauer Arbeit 1908, noch unveröffentlicht) bestimmte die Potentiale in methyl- und äthylalkoholischen Lösungen

$$Ag \mid 0{,}1\,n\,AgNO_3 \text{ in } CH_3OH \mid N.E. \text{ (wäßr. Lösg.)} = +0{,}525\ \text{Volt}$$
$$Ag \mid 0{,}1\,n\,AgNO_3 \text{ in } C_2H_5OH \mid N.E. \quad „ \quad „ \quad = +0{,}508\ \text{Volt};$$

Messungen von Konzentrationsketten in beiden Alkoholen weisen auf unvollständige Ionisation hin, mit deren Berücksichtigung das Ag-Normalpotential in Äthyl- wie Methylalkohol etwas edler als in Wasser, nämlich ca. +0,87 Volt wird.

Das **Gleichgewicht** $\mathbf{Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot}}$ (S. 674, 689, 690, 697) ist genauer von M. V. Dover (Dissertation Breslau 1908) untersucht worden. Die Einwirkung von Ferriion auf metallisches Silber führt in Sulfatlösungen zu einem gut definierten Gleichgewichte. Die Konstante $[Fe^{\cdot\cdot}][Ag^{\cdot}]/[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]$ berechnet sich für 25,5° zu 0,01; der Berechnung liegen die analytisch bestimmten Konzentrationen von Fe^{II}, Ag^{I} und Fe^{III} zugrunde. Die Einwirkung von Ferrosulfat auf Silbersulfat führt im allgemeinen zu keinem Gleichgewichtszustande. Es findet dauernd Silberausscheidung und Ausfällung von Eisenhydroxyd statt. Dies beruht darauf, daß das betrachtete System in allen Fällen an hydrolytisch gebildetem Eisenhydroxyd übersättigt ist und die Ausfällung desselben durch ausfallendes metallisches Silber ausgelöst wird; dadurch wird das Oxydationsgleichgewicht gestört, es fällt mehr und mehr Silber, die Hydrolyse des Fe^{III}-Salzes schreitet fort und die Reaktion kommt erst bei praktisch vollkommenem Ablauf zum Stillstand. Diese störende Nebenreaktion macht sich jedoch im Dunkeln weniger geltend, so daß bei Ausschluß von Licht auch die Einwirkung von Fe^{II} auf Ag^{I} zu einem meßbaren Gleichgewichtszustand führt; weitere Zersetzung tritt erst nach vielen Tagen und auch dann nur sehr langsam ein. Die Konstante der letzteren Reaktion hat den Wert 0,007, ist also scheinbar etwas kleiner als die der inversen Reaktion; danach scheint die Reaktion von der Ferroseite aus zu weit zu verlaufen, die beiden inversen Reaktionen überschneiden sich, doch ist die Differenz wahrscheinlich einer geringen Ferrihydroxydabscheidung bei der Dunkelreaktion $Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$ zuzuschreiben.

Auch Pissarjewsky (Ztschr. anorg. Chem. **58**, 399, 1908) hat neuerdings dieses Gleichgewicht nochmals untersucht und ein ziemlich kompliziertes Verhalten konstatiert. Während er in einigen Fällen, von der Ferroseite ausgehend, einen Wert für die Konstante beobachtet, der mit dem von Dover gefundenen ($7 \cdot 10^{-3}$) sehr gut übereinstimmt, gelangt er bei anderen Versuchsreihen zu größeren Werten, d. h. kleineren $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentrationen. Von der Ferriseite ausgehend, erreicht er den Ferrowert nicht (im Gegensatz zu Dover). Die Reaktionsgeschwindigkeit seiner Systeme ist auffallend klein.

Pissarjewsky glaubt seine wechselnden Versuchsresultate durch die Annahme erklären zu können, daß bei verschiedenen Versuchen verschiedene Modifikationen des metallischen Silbers als Bodenkörper auftreten. Um diese Auffassung zu bestätigen, wurde die Wärmetönung der Ag-Fällungsreaktion bestimmt. In der Tat wurden ziemlich wechselnde (zwischen 11,9 und 12,8 Cal pro Mol Ag_1) Wärmeeffekte beobachtet. Doch ist damit der Beweis für das Auftreten verschiedener Silbermodifikationen wohl kaum erbracht; die schwankenden Wärmeeffekte können sehr wohl wechselnden Mengen mitgerissenen Eisenhydroxyds entsprechen. In diesem Sinne ist wohl auch die Tatsache zu deuten, daß Anwesenheit von Schwefelsäure die Wärmetönung stark herabsetzt, indem die Hydroxydfällung durch den Säurezusatz hintangehalten wird.

Silberchromat (S. 724). Durch Schütteln von Silberjodat mit K_2CrO_4-Lösungen verschiedener Konzentration fand Haehnel (Breslauer Arbeit 1908, noch unveröffentlicht) analytisch in der wäßrigen Lösung das Verhältnis

$$(CrO_4'') / (JO_3')^2 = 7,2 \cdot 10^3$$

bei 35°. Daraus folgt mittels des Löslichkeitsprodukts des Jodats

$$(Ag^\cdot) \cdot (JO_3')_{35^\circ} = 4,79 \cdot 10^{-8} \quad \text{(s. S. 713)}$$

für das Silberchromat das Löslichkeitsprodukt (35°)

$$L = (Ag^\cdot)^2 \cdot (CrO_4'') = 1,77 \cdot 10^{-11}.$$

Schüttelt man Silberchromat mit Chromsäure, so wandelt es sich in **Silberbichromat** (S. 725) $Ag_2Cr_2O_7$ um, so lange bis die Lösung auf eine Konzentration an Chromsäure von

$$0,0277 \; Cr/Liter \text{ bei } 35^0$$

gesunken ist. Schwächere Chromsäure läßt Ag_2CrO_4 unverändert. Ebenso spaltet sich $Ag_2Cr_2O_7$ (bei 35°) in Wasser so lange in Ag_2CrO_4 und Chromsäure, bis die Konzentration der letzteren den genannten Gleichgewichtswert erreicht hat. In dieser Gleichgewichtslösung, deren Zusammensetzung durch die Koexistenz der beiden festen Phasen Ag_2CrO_4 und $Ag_2Cr_2O_7$ definiert ist, weist das gelöste Silberion die Konzentration $(Ag^\cdot) = 0,008$ mol/Liter auf.

Daraus würde als Löslichkeitsprodukt des Silberbichromats

$$L = (Ag^\cdot)^2 \cdot (Cr_2O_7'') = 0,008^2 \cdot 0,0277 = 1,77 \cdot 10^{-6}$$

folgen, wenn Chromsäure nahezu vollständig in $2H^\cdot + Cr_2O_7''$ ionisiert wäre. Aus dem obigen Löslichkeitsprodukt von Ag_2CrO_4 folgt für die Gleichgewichtslösung wegen ihrer Sättigung an Ag_2CrO_4 die Konzentration

$$(CrO_4'') = 1,77 \cdot 10^{-11}/0,008^2 = 2,8 \cdot 10^{-7}.$$

Die $Ag^\cdot$-Konzentration 0,008 entstammt also so gut wie vollständig dem in Lösung befindlichen Bichromat, das Chromat dagegen verschwindet.

Wegen der Äquivalenzbedingung $Ag_2Cr_2O_7 = 2Ag^\cdot + 1\,Cr_2O_7''$ muß die Minimalkonzentration von Cr_2O_7'' (nämlich die dem gelösten Silberbichromat entstammende) $= \frac{1}{2} \cdot 0,008$ sein, also das charakteristische Gleichgewichtsverhältnis Bichromat-Chromat in dieser Lösung

$$(Cr_2O_7'') / (CrO_4'') \geq 4 \cdot 10^{-3} / 2,8 \cdot 10^{-7} = 1,4 \cdot 10^4$$

oder in Maximo (wenn die ganze überschüssige Chromsäure in Gestalt von Cr_2O_7'' gelöst ist):

$$(Cr_2O_7'') / (CrO_4'') \leq 2,77 \cdot 10^{-2} / 2,8 \cdot 10^{-7} = \text{rd. } 10^5.$$

Diese Werte besitzen für die Chromsäurefrage erhebliche Wichtigkeit (vergl. Gruppe 6 „Chrom").

Silberacetat (S. 725).

Bis zu hohen Alkaliacetat- und Silbernitratkonzentrationen bestimmte

A. Jacques (Breslauer Arbeit 1908, noch unveröffentlicht) die Beeinflussung der Löslichkeit von $AgC_2H_3O_2$:

I. Einfluß von Kaliumacetat (25°)

KAc (Mol/l):	5,23	2,61	0,652	0,326	0,262	0,131	0,065
AgAc (Sättigung):	0,0157	158	182	244	264	361	475

KAc (Mol/l):	0,033	0,0163	0
AgAc (Sättigung):	0,0535	609	660

II. Einfluß von Natriumacetat (25°).

NaAc (Mol/l):	2,61	0,652	0,262	0,0654	0	
AgAc (Sättigung):	0,0122	167	243	433	660	
Potential gegen 0,1 N.E.:	0,251	0,297	0,319	0,349	0,355	Volt
„ „ H_2/1 n H·:	0,588	0,634	0,656	0,686	0,692	„

III. Einfluß von Silbernitrat (25°).

$AgNO_3$ (Mol/l):	0,1307	0,0654	0,0327	0,0163	0
AgAc (Sättigung):	0,0334	444	535	590	660

Der Einfluß äquivalenter Zusätze ist also bei höheren Konzentrationen stark verschieden und auch bei geringen noch merklich ungleich.

Das Molekularleitvermögen (25°) fand Jacques bei Sättigung zu 76,3, daraus den Dissoziationsgrad zu 76 Proz. und den Gehalt der gesättigten Lösung an undissoziiertem Salz zu 0,0164 Mol/l, an Ionen zu 0,0496 Mol/l. Hieraus würde folgen:

das Löslichkeitsprodukt $(Ag^{\cdot})\cdot(C_2H_3O_2{}')=2{,}5\cdot 10^{-3}$,

die Dissoziationskonstante $(Ag^{\cdot})\cdot(C_2H_3O_2{}')/(AgC_2H_3O_2)=0{,}15$.

Unter Zugrundelegung des in obiger Tabelle III gefundenen Potentials einer Ag-Elektrode gegen die gesättigte AgAc-Lösung (+0,692 Volt) und ihrer Ag·-Ionenkonzentration folgt das Normalpotential des Silbers (vergl. S. 855) zu +0,796 Volt, nahe übereinstimmend mit dem S. 674 angeführten Wert 0,78 von Wilsmore, gleich dem es gegen kompaktes Silber bestimmt wurde, aber abweichend von dem höheren Wert von Lewis (S. 855).

Eine mit Silberacetat depolarisierte Ag-Elektrode eignet sich nach Jacques gut zur Ermittlung von Acetat-Ionenkonzentrationen. R. A.

Gold.

Goldionen (S. 788). Außerordentlich schwierig gestaltet sich auch die Deutung der neuerdings von Coehn und Jacobsen (Ztschr. anorg. Chem. **55**, 321, 1907; Jacobsen, Dissert. Göttingen 1907) aufgenommenen Stromspannungskurven in annähernd normalen Lösungen von $HAuCl_4$. Es wurden an der kathodischen Kurve drei Knickpunkte beobachtet und zwar bei 1,1 bis 1,2, bei 0,985 und bei 0,905 Volt. Der erste Knickpunkt entspricht, wie die genannten Autoren nachzuweisen vermochten, dem Eintritt der Reaktion $Au^{\cdots}+2\ominus=Au^{\cdot}$. Bei annähernd 0,985 Volt beginnt die Goldabscheidung auf der Kathode, und zwar ergaben quantitative Versuche, daß das Gold bei diesem Potential annähernd mit dem Äquivalent des dreiwertigen Goldes sich abscheidet. Jenseits 0,985 Volt werden offenbar auch Au·-Ionen mit entladen. Ihre relative Menge nimmt jedoch mit steigender Polarisierung der Kathode wieder ab, und von 0,905 Volt an scheinen wiederum

nur $Au^{\cdots}$-Ionen entladen zu werden. Für die Deutung dieser Erscheinungen bleiben weitere Versuche abzuwarten.

Die anodischen Stromspannungskurven ergaben, daß bereits bei Spannungen von 1,2 bis ca. 1,4 Volt ein erheblicher Stromdurchgang erfolgt. Parallelversuche mit etwas größeren Strommengen erwiesen, daß tatsächlich auch in Lösungen, die keine überschüssigen Chloride enthalten, bei diesen niedrigen Potentialwerten Gold anodisch und zwar als $Au^{\cdots}$-Ion gelöst wird. Bei ca. 1,38 Volt tritt jedoch ein plötzlicher starker Stromabfall ein, und ein weiterer erheblicher Stromdurchgang, mit Chlorentwicklung verbunden, erfolgt erst bei wesentlich positiveren Potentialen (1,7 bis 1,8 Volt). Ähnliche Passivitätserscheinungen wurden, wenn auch weniger ausgeprägt, bei Anwendung von Platinanoden beobachtet. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß man es hier mit demselben Phänomen zu tun hat, das sich an Platinanoden in Lösungen beliebiger Chloride in einer starken Verzögerung der Chlorentwicklung äußert.*)

Jedenfalls ist die Ursache der Passivierung schwerlich, wie Coehn und Jacobsen annehmen, in der Bildung einer Deckschicht eines schwerlöslichen Goldchlorids zu suchen, da wir ein solches nicht kennen, und da außerdem die Erscheinung bei Gegenwart überschüssiger Chloride nicht bei geringerer, sondern eher bei stärkerer Polarisierung der Anode eintritt, obwohl in diesem Falle bei gleichen Potentialwerten die anodische Stromdichte um ein Vielfaches höher ist als in chloridfreier $HAuCl_4$-Lösung.

Diese Erscheinungen sind daher auch scharf unterschieden von denjenigen, die dieselben Autoren an Lösungen von $KAu(CN)_2$ beobachteten. Auch in diesen Lösungen zeigt die Goldanode eine Tendenz, unangreifbar zu werden. Bei ganz geringen KCN-Konzentrationen entfällt der Hauptanteil der Stromarbeit auf O_2-Entwicklung, weil offenbar die $Au^{\cdot}$-Konzentration, die ja im umgekehrten Verhältnis zum Quadrat der (CN')-Konzentration steht, in der Umgebung der Anode selbst bei kleinen Stromdichten zu hoch wird. Bei höheren Konzentrationen (1—5 Proz. KCN) löst sich die Goldanode quantitativ, solange die Stromdichte nicht zu hoch wird. Bei noch höheren KCN-Konzentrationen beobachteten Coehn und Jacobsen wiederum eine zunehmende Tendenz zu einem Anstieg des Anodenpotentials bis zur Erreichung fast völliger Unangreifbarkeit bei ca. 30 Proz. KCN. Es gelang ihnen, diese Erscheinung auf eine Verunreinigung des Cyankaliums mit Cyannatrium zurückzuführen. Auch Zusatz von anderen Natriumsalzen bewirkte das Auftreten der gleichen Erscheinung, die übrigens von der Bildung einer sichtbaren Deckschicht begleitet war. Offenbar bestand die letztere aus schwerlöslichem Goldcyanürcyannatrium. Von den eigentlichen Passivitätserscheinungen unterscheidet sich dieses Phänomen also insofern, als sich bei jenen der Regel nach Deckschichten mit den feinsten physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden nicht nachweisen lassen.

Goldcyanür (S. 793). Für die Beständigkeitskonstante des Komplexes $Au(CN)_2'$ läßt sich auf Grund der Potentialmessung von Campbell (S. 788) an Lösungen von Au_2O in HNO_3 ein Wert berechnen, der der Wahrheit jedenfalls näher kommen dürfte als der Bodländersche. Für normale $Au^{\cdot}$-Konzentration berechnet sich nach Bodländer $\varepsilon_h = -0{,}611 + 0{,}058 \log K$, wo

*) Vergl. zur Erklärung dieser Erscheinungen Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen S. 341 ff.

$K = \frac{[Au(CN)_2']}{[Au^{\cdot}][CN']^2}$. Campbell kam aber für eine solche Lösung zu dem Wert $\varepsilon_h = +1{,}5$ Volt. Daraus würde sich berechnen: $K = 2{,}5 \cdot 10^{36}$.

Coehn und Jacobsen (Ztschr. anorg. Chem. **55**, 321, 1907; Jacobsen, Dissert. Göttingen 1907) bestimmten für gesättigte Lösungen von $KAu(CN)_2$ durch Aufnahme der Stromspannungskurve $\varepsilon_h = +0{,}2$ Volt. Es verhält sich also eine derartige Lösung so, als ob sie nur $3{,}8 \cdot 10^{-23}$ g-Ionen $Au^{\cdot}$ im Liter enthielte.

Goldsulfid (S. 796, 802, 821). Zur Definierung der Bildungsenergie von Goldsulfid maß A. E. M. Geddes (Breslauer Arbeit 1908, noch unveröffentlicht), welche Spannung erforderlich ist, um eine kleine Goldanode gegenüber einer größeren Platinblechkathode in starker Na_2S-Lösung zu sulfurieren. Die zur Schwärzung des Goldes eben nötige Potentialdifferenz war 3,08 Volt. Schätzt man die $H^{\cdot}$-Konzentration der stark basischen Lösung zu 10^{-14}, so ist das auf den H-Nullpunkt bezogene Bildungspotential von Goldsulfid etwa 3,9 Volt. Da das Schwefelpotential etwa —0,7 Volt, das des Goldes (s. S. 788) etwa +1,5 Volt beträgt, so muß Goldsulfid entsprechend der Differenz $3{,}9 - (1{,}5 + 0{,}7) = 1{,}7$ Volt äußerst schwerlöslich oder äußerst instabil sein. Nach den analytischen und chemischen Daten scheint beides der Fall zu sein. Nach Geddes zerfällt das elektrolytisch gewonnene schwarze Sulfid — die Wertigkeitsstufe wurde noch nicht festgestellt — bei Fortfall der Elektrodenspannungsdifferenz sofort in Berührung mit der Na_2S-Lösung. Um es in größerer Menge zu gewinnen, muß feines Goldpulver in einem zur Anode gemachten Platinschälchen gegen eine Platinkathode in Na_2S-Lösung mit 5—6 Volt Spannung elektrolysiert und während des Stromdurchgangs die Sulfidlösung allmählich durch Wasser ersetzt werden. Das feine Goldpulver wurde aus $AuCl_3$-Lösung durch KOH- und H_2O_2-Zusatz dargestellt.

Druckfehler.

Seite 7, Zeile 4 v. u. statt „1897" lies „1907".
„ 44, Zeile 17 v. o. statt „Januar 1907" lies „Januar 1908".
„ 147, Zeile 19 v. o. statt „je 100" lies „je 200".

Einige Werte des Leitvermögens von Lösungen bei 25° sind versehentlich in Hg-Einheiten statt in rez. Ohms wiedergegeben; es ist dafür zu setzen:

		v:	32	64	128	256	512	1024
Seite 313	(Natriumformiat)	Λ:	93,6	96,7	98,7	100,6	102,6	104,6.
„ 316	(Natriumacetat)	Λ:	80,5	82,7	85,1	87,0	89,0	90,6.
„ 318	(Natriumoxalat)	Λ:	99,1	104,8	110,3	114,8	119,0	123,0.
„ 318	(Natriumtartrat)	Λ:	85,0	91,6	96,7	101,5	105,7	109,1.

„ 421, Zeile 1 v. u. statt „85,430" lies „85,467".
„ 634, Zeile 9 v. u. statt „Dioplas" lies „Dioptas".
„ 670, Zeile 11 v. u. statt „kg/qm" lies „kg/qmm".

Sachregister.

Druck von August Pries in Leipzig.

